

CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES DE INTERÉS HISTÓRICO-ARTÍSTICO MEDIANTE TÉCNICAS DE ION BEAM ANALYSIS

TESIS DE DOCTORADO

Departamento de Geología y Geoquímica

Programa de Ciencias de la Tierra y Medio Ambiente

Presenta:

Helena Calvo del Castillo

Directores:

Dr. Jose Luis Ruvalcaba Sil

Investigador Titular

Instituto de Física (Física Experimental)

Universidad Nacional Autónoma de México

Dr. Tomás Calderón García

Catedrático de Mineralogía

Dpto. Geología y Geoquímica

Universidad Autónoma de Madrid

Curso 2006/2007

A mi familia y seres queridos,
gracias siempre por vuestro afecto y apoyo.

Agradecimientos

Ringrazio il Dr. Piero Mandò, il Dr. Franco Lucarelli e tutte le persone che lavorano nel Gruppo dell'Acceleratore dell'Università di Firenze - INFN, per la disponibilità e la cordialità con le quali hanno seguito il mio primo periodo di dottorato in Italia.

Al Dr. Ernesto Belmont, Dr. Jose Luis Ruvalcaba Sil y el departamento de Física Experimental del Instituto de Física de la Universidad Nacional Autónoma de México (IFUNAM) por su acogida en México y la posibilidad de realizar el trabajo experimental de esta tesis.

Al Mtro. Juan Gabriel Morales Morales (IFUNAM) por su ayuda con la preparación de muestras cerámicas, elaboración de soportes para gemas y discusión de resultados.

A Karim López Guzmán y Francisco Jaimes Beristain (IFUNAM) por su apoyo durante las medidas en el acelerador Pelletron 3MV del IFUNAM.

A Cristina Zorrilla (Laboratorio central de microscopia del IFUNAM) y Jose Antonio Alba Medina (Subdirección de Laboratorios y Apoyo Académico del INAH) por las fotografías SEM y análisis EDS.

Al Dr. Adam Sellen de la Unidad Académica de CC. Sociales y Humanidades de la UNAM en Mérida (UACSHUM), por la aportación de las muestras de cerámica de la colección Zapoteca del Royal Ontario Museum (Canadá) analizadas en esta tesis.

A la Mtra. Katia Perdigón de la Coordinación de Conservación del Patrimonio Cultural (INAH), por proporcionar el objeto metálico esmaltado para su estudio en esta tesis, su apoyo durante las medidas y discusión de resultados. A Luz M. Mejía de la Dirección de Arqueología Subacuática, por los detalles proporcionados sobre el hallazgo de esta pieza.

Al Dr. Víctor López Serrano del Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM) por sus aportaciones en la discusión de resultados sobre el objeto metálico esmaltado.

A la Dra. Laura Sotelo del Centro de Estudios Mayas del Instituto de Investigaciones Filológicas de la UNAM, por la aportación del Códice Grolier analizado en esta tesis. A la Mtra. Marie Vander Meeren Decoux de la Biblioteca Nacional de Antropología e Historia de México por sus explicaciones sobre el Códice Grolier y apoyo durante las medidas.

A la Escuela de Gemología de la Universidad Autónoma de Madrid y el Instituto de Física de la Universidad de San Carlos de Brasil, por la aportación de parte de la colección de gemas analizada.

A la Dra. M^a Ángeles Álvarez Rodríguez de la Facultad de Química (Universidad de Sevilla) por proporcionar para su estudio las muestras de lodos y sedimentos contaminados de Aznalcóllar.

A Tomás Calderón García y Jose Luis Ruvalcaba Sil por la dirección de esta tesis.

Gracias a todos por vuestro apoyo que ha hecho posible el desarrollo de este trabajo.

Ayuda financiera para el desarrollo de esta tesis (proyectos):

En México: UNAM-DGAPA PAPIIT 403302, UNAM-DGAPA PAPIIT 16903 Py CONACyT México 40122-F y U-49839-R, CYTED Proy.VIII.12.

En España: MEC MAT2002-00180, CYTED Proy.VIII.12.

¿Con qué he de irme?
¿Nada dejaré en pos de mí sobre la tierra?
¿Cómo ha de actuar mi corazón?
¿Acaso en vano venimos a vivir,
a brotar sobre la tierra?
Dejemos al menos flores.
Dejemos al menos cantos.

NEZAHUALCÓYOTL (1402-1472), Un recuerdo que dejo.

Índice

Introducción

PARTE I: Las técnicas

1. PIXE	
1.1. Fundamentos de la técnica	5
1.1.a. Introducción	5
1.1.b. Aspectos particulares de la técnica PIXE	9
1.1.c. Detección de rayos-X en la técnica PIXE	14
1.2. El espectro PIXE	18
1.2.a. Líneas en el espectro PIXE	18
1.2.b. El fondo continuo del espectro PIXE	19
1.2.c. Efectos en el espectro PIXE relacionados con el detector	21
1.2.d. Interferencia de las líneas de rayos-X	22
1.3. Cuantificación en la técnica PIXE	23
1.3.a. Cuantificación en muestra delgada	23
1.3.b. Cuantificación en muestra gruesa	25
1.4. Exactitud y límites de detección en PIXE	31
1.4.a. Exactitud	31
1.4.b. Límites de detección en PIXE: Sensibilidad	31
1.5. Aplicaciones actuales de PIXE en arqueometría	34
1.5.a. Trabajos en cerámica	34
1.5.b. Trabajos en tintas y pigmentos (soporte papel)	37
1.5.c. Trabajos en pintura	39
1.5.d. Trabajos en vidrio	40
1.5.e. Trabajos en metales	41
1.5.f. Trabajos en gemas	43
1.5.g. Trabajos en material bioinorgánico	43
Bibliografía	47
2. RBS	
2.1. Fundamentos de la técnica	53
2.1.a. Introducción	53
2.1.b. Aspectos particulares de RBS	55
2.2. Cuantificación en RBS	65
2.2.a. Análisis de láminas delgadas	65
2.2.b. Análisis de materiales gruesos	67
Bibliografía	68
3. Ionoluminiscencia	71
3.1. Fundamentos de la técnica	71
3.1.a. Introducción	71
3.1.b. Aspectos particulares de la Ionoluminiscencia	76
3.2. Aplicaciones	86
Bibliografía	87
4. Otras técnicas: XRF y SEM/EDS	91
4.1. XRF (X-ray Fluorescence)	91
4.2. SEM/EDS (Scanning Electron Microscopy)	94
Bibliografía	96

PARTE II: Los equipos de medida

1. Acelerador de partículas Tandem-Pelletron	101
1.1. Introducción	101
1.2. Acelerador Tandem-Pelletron	102
1.2.a. El acelerador	102
1.2.b. La línea de haz externo	104
1.2.c. Los detectores de la línea del haz externo	105
Bibliografía	110
2. Otros equipos	113
2.1. Equipo portátil de Fluorescencia de rayos-X (XRF)	113
2.2. Equipo de SEM/EDS	115

PARTE III: Aplicaciones

1. Cerámica: Urnas Zapotecas	
1.1. Introducción	121
1.2. Problemática de las piezas	124
1.3. Experimental	125
1.3.a. Toma y preparación de muestras	125
1.3.b. Condiciones de medida y set-up	127
1.4. Resultados PIXE	128
1.5. Análisis estadístico multivariable	128
1.5.a. Análisis Cluster	129
1.5.b. Análisis de Componentes Principales	133
1.5.c. Dendrograma a partir de los resultados del PCA	142
1.6. Discusión de resultados	144
1.7. Conclusiones	158
1.8. Artículos y posters generados a partir del capítulo	160
Bibliografía	160
2. Metal y esmalte: Pieza metálica esmaltada	
2.1. Introducción	163
2.1.a. Descripción del objeto	163
2.1.b. Descripción del lugar donde se encontró el objeto	167
2.2. Problemática de la pieza	169
2.2.a. Estado de la pieza	169
2.2.b. Análisis de la pieza	173
2.3. Experimental	176
2.3.a. Toma y preparación de muestras	176
2.3.b. Condiciones de medida y set-up	176
2.4. Resultados	177
2.4.a. Medidas RBS y PIXE antes de la limpieza	177
2.4.b. Aspecto del objeto durante la limpieza	185
2.4.c. Medidas PIXE después de la limpieza	188
2.5. Discusión de resultados	198
2.6. Conclusiones	206
2.7. Artículos y posters generados a partir del capítulo	209
Bibliografía	209
3. Papel y pigmentos: Códice Grolier	
3.1. Introducción	213
3.2. Problemática del documento	235
3.3. Experimental	236
3.3.a. Muestras	236
3.3.b. Condiciones de medida y set-up	238
3.4. Resultados	239

3.4.a. Substrato de preparación de la pintura	239
3.4.b. Fibras del código	244
3.4.c. Pigmentos de color rojo	248
3.4.d. Dibujos previos	251
3.4.e. Pigmentos de color negro	256
3.4.f. Pigmentos de color azul	259
3.4.g. Comparación del pigmento azul con otros azules maya	263
3.5. Discusión de resultados	273
3.6. Conclusiones	277
3.7. Artículos y posters generados a partir del capítulo	278
Bibliografía	278
4. Minerales y Gemas	
4.1. Introducción	281
4.2. Experimental	283
4.2.a. Toma y preparación de muestras	283
4.2.b. Condiciones de medida y set-up	284
4.3. Resultados	285
4.3.a. No silicatos	285
4.3.b. Silicatos	328
4.4. Conclusiones	342
4.5. Artículos y posters generados a partir del capítulo	343
Bibliografía	344
5. Medio Ambiente: Sedimentos Aznalcóllar	
5.1. Introducción	347
5.1.a. Localización de las muestras estudiadas	351
5.2. Experimental	354
5.2.a. Toma y preparación de muestras	354
5.2.b. Set-up y condiciones de medida	355
5.3. Resultados PIXE	356
5.3.a. Finca Guadamar	358
5.3.b. Finca Coto	361
5.3.c. Finca Quema	363
5.4. Discusión de resultados	368
5.4.a. Finca Guadamar	368
5.4.b. Finca Coto	369
5.4.c. Finca Quema	370
5.5. Comparación con resultados de informe previo	372
5.6. Conclusiones	373
Bibliografía	375
PARTE IV: Conclusiones finales	
Conclusiones finales	379
PARTE V: Apéndices	
1. Apéndice Urnas Zapotecas	385
2. Apéndice objeto metálico esmaltado	391
3. Apéndice Código Grolier	411
4. Apéndice Minerales y Gemas	414
5. Apéndice Sedimentos Aznalcóllar	416
PARTE VI: Anexos	423

Introducción

La línea que separa hoy el arte de las ciencias es difusa y permeable. Arqueólogos, restauradores, historiadores del arte y científicos, desarrollan cada día un lenguaje común, dimensionando un espacio interdisciplinario donde cada uno constituye un pilar fundamental e imprescindible para el resto; aunando esfuerzos y conocimientos con el objetivo último de hacer perdurar los legados históricos – nuestra mejor herencia,- y comprender la evolución del ser humano a través de ella.

Lejos ya del enfoque exclusivamente humanista, en criterios de datación, clasificación, diagnóstico y conservación del patrimonio histórico-artístico, se recurre indefectiblemente a exámenes de tipo científico que proporcionen una valoración objetiva del estado de salud de la obra, y permitan un conocimiento profundo de la misma.

La arqueometría se impone pues como una disciplina necesaria, como un nexo imprescindible que coloca las disciplinas científicas al servicio del arte y la arqueología y permite obtener una lectura correcta del desarrollo del ser humano y sus formas de vida a lo largo del tiempo.

La unicidad de las obras de arte y su inestimable valía, requieren en muchos casos del empleo de técnicas y metodologías científicas no destructivas o, en los casos más exigentes, no invasivas.

Las tendencias actuales en restauración, instan a emplear criterios que con base científica justifiquen o no una intervención sobre la misma, persiguiéndose principalmente el conservar los materiales originales y ralentizar los procesos de degradación haciendo uso de métodos que resulten reversibles en su aplicación y que no resulten perjudiciales para la obra. Este tipo de restauración *conservativa*, implica un profundo conocimiento de los materiales que las conforman.

Las exigencias mencionadas apuntan al empleo de métodos de análisis que no conlleven toma de muestra, toquen físicamente al objeto, o lo sometan a condiciones de presión, temperatura o humedad que puedan acelerar su proceso de deterioro.

En este sentido, son los métodos que se apoyan en fenómenos fruto de la interacción entre la radiación y la materia los que mejor cumplen estas condiciones; y dentro de los mismos, las técnicas de Ion Beam Analysis (IBA), o técnicas de Análisis con Haces de Iones, que hacen uso de la interacción de los materiales con un haz de iones acelerados de alta energía.

Existen casi tantas técnicas IBA como fenómenos físicos distintos se producen al enfocar un haz de partículas acelerado sobre muestra. Dichas técnicas, proporcionan información acerca de la composición de los objetos bajo análisis, bien de tipo elemental o aportando conocimiento acerca de la estequiometría o disposición estratigráfica de los materiales que los conforman.

Entre los aspectos a resaltar que presentan las técnicas de haces de iones, destaca el hecho de que todas ellas pueden ser no destructivas (no invasivas en el mejor de los supuestos). El análisis puede realizarse en condiciones atmosféricas situando simplemente el objeto delante del haz sin necesidad de introducirlo en una cámara de vacío. Al tratarse además de técnicas multielementales, es posible extraer información acerca de las concentraciones de muchos de los elementos presentes en la muestra en el transcurso de una sola medida que suele dilatarse alrededor de cinco minutos. Cabe señalar también entre sus bondades, la gran sensibilidad que poseen.

El objetivo de esta tesis es la caracterización de diversos materiales de interés histórico-artístico mediante técnicas IBA, aportando una visión amplia sobre la aplicación de éstas técnicas a distintas problemáticas en el campo arqueométrico. Para ello, se han seleccionado materiales cerámicos, gemas, metales y pigmentos

y tintas que plantean diversas problemáticas que es posible responder a través de diferentes técnicas IBA.

La tesis se encuentra estructurada en varias partes. Las partes I y II hacen referencia a las técnicas y equipos utilizados en los trabajos experimentales que se exponen en la parte III. La parte IV, consiste en un conjunto de apéndices con datos de interés sobre las condiciones de análisis, tablas de resultados y análisis realizados de manera complementaria con otras técnicas tales como SEM/EDS y XRF.

Dentro de los materiales estudiados, la parte III contiene un primer capítulo dedicado al estudio de manufacturas de cerámicas zapotecas falsas, donde se ha hecho uso de análisis estadístico multivariable para, a partir de los datos sobre concentraciones presentes en las mismas mediante técnica PIXE, relacionar las composiciones de las distintas cerámicas y agruparlas de acuerdo a su similitud química que indicaría una misma manufactura.

El segundo capítulo se dedica al análisis de un objeto metálico esmaltado mediante las técnicas PIXE y RBS, donde la caracterización de los materiales que lo componen ha permitido situarlo en un contexto histórico en base al empleo de los óxidos colorantes de los esmaltes a lo largo del tiempo.

El estudio del Códice Grolier (posible cuarto código Maya existente en el mundo), ha ocupado el tercer capítulo y ha tenido como objetivo el descartar la presencia de pigmentos sintéticos modernos mediante PIXE y RBS que pudiera señalar el documento como una falsificación.

Sin duda, la aplicación más novedosa de las técnicas IBA se encuentra en el cuarto capítulo de esta tesis. En ella, se introduce la técnica de la Ionoluminiscencia como un método sofisticado que permite la diferenciación de vidrios de piedras preciosas, análogos sintéticos e imitaciones, a través de estudios relacionados con la Teoría del Campo Cristalino.

Por último, se destaca una aplicación medioambiental en el capítulo quinto, donde haciendo uso de la técnica PIXE se han estudiado una considerable cantidad de muestras provenientes de la zona afectada por el derrame de los lodos piríticos contaminantes en Aznalcóllar (1998). Se trata de un ejemplo de aplicación que si bien no se engloba dentro del análisis de materiales de interés histórico-artístico, es fácilmente extensible al estudio de otro tipo de suelos como pueden ser las zonas arqueológicas o de antiguos yacimientos de materiales empleados como materias primas para la elaboración de diversos artefactos (materiales de construcción, cerámicas, metales o joyas, entre otros).

El trabajo recogido para esta tesis ofrece, en conclusión, una síntesis de las posibilidades de aplicación de las técnicas IBA aplicadas a distintos materiales y problemáticas dentro del ámbito de la arqueometría.

PARTE I: Las Técnicas

1. **PIXE (Particle Induced X-ray Emission)**
2. **RBS (Rutherford Backscattering pectrometry)**
3. **Ionoluminiscencia**
4. **Otras técnicas: XRF y SEM/EDS**

Parte I, 1. Técnica PIXE

1. PIXE (Particle Induced X-ray Emission)

1.1. Fundamentos de la técnica

1.1.a. Introducción

La técnica PIXE, permite la caracterización elemental de un material, basándose en el fenómeno de fluorescencia de rayos-X. Cuando un haz de partículas acelerado con energía del orden de los MeV, interacciona de forma inelástica con la corteza electrónica de los átomos presentes en una muestra, los átomos pueden ser ionizados, de manera que se crean una serie de vacantes electrónicas en sus capas internas. El llenado de dichas vacantes por electrones de capas más externas dentro del mismo átomo, va acompañado de la emisión de rayos-X de energías características de los niveles electrónicos implicados en la transición.

La caracterización elemental de la muestra tiene lugar en base al análisis dicha emisión de rayos-X. Al ser de una energía típica de los niveles electrónicos involucrados, y éstos ser propios de cada especie atómica, es posible registrar los elementos presentes en la muestra a través del análisis de las energías de la radiación-X registrada.

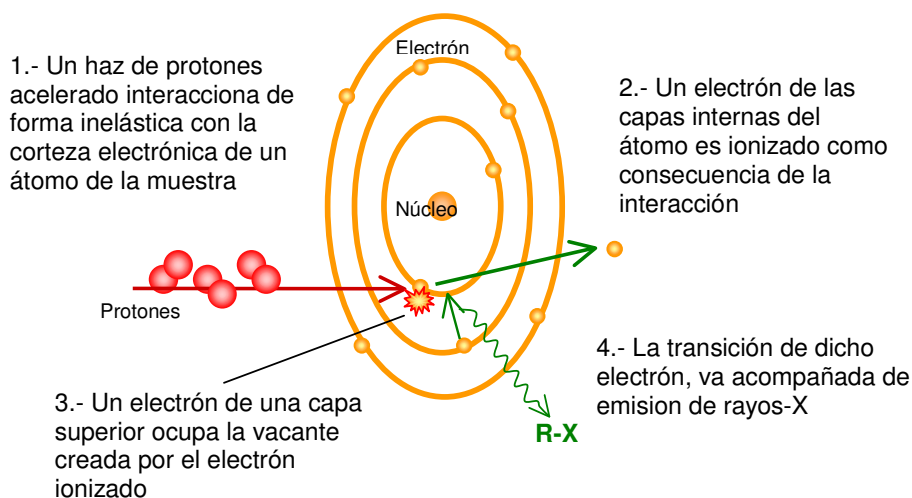


Figura 1. Esquema del fenómeno PIXE (Fluorescencia de rayos-X).

i. Características generales de la técnica PIXE

- **Multielemental:** Es posible detectar a un mismo tiempo todas las radiaciones-X provenientes de elementos de la muestra a partir de número atómico 11 –sodio- y en adelante. La imposibilidad de registrar elementos de número atómico menor, se relaciona con las características del detector habitualmente empleado.
- **Cuantitativa:** La cuantificación de los elementos presentes en la muestra, se realiza a partir del espectro de rayos-X que se obtiene para cada medida. En dicho espectro, el área de los picos correspondientes a los distintos elementos se relaciona con el número de rayos-X emitido para cada uno de ellos y también con su concentración. En este sentido, se trata de una técnica muy sensible, capaz de detectar elementos en partes por millón (ppm).
- **Rápida:** Las medidas, tienen una duración de hasta unos minutos por cada punto analizado, que no resultan más de 15 en los casos mas desfavorables.

- “Superficial”: La técnica no permite obtener información más allá de 20-30 μ m de profundidad para especies de número atómico (Z) medio. Ello se debe a la baja capacidad de penetración del haz de partículas en la materia (protones y partículas alfa generalmente) y a la atenuación de los rayos-X generados, dentro del material.
- No destructiva: La técnica PIXE, es no destructiva por lo general y no invasiva en algunos casos. No es invasiva cuando el estudio no requiere la toma de muestra. Las medidas, además, pueden tener lugar a presión atmosférica, lo que constituye una gran ventaja frente a otros métodos de análisis cuando se manejan objetos valiosos, como en el ámbito de la arqueometría.

ii. Nomenclatura, energía de los rayos-X y reglas de selección

La radiación-X se encuentra en el rango de energías de los keV.

Dado que existen una gran cantidad de niveles electrónicos en un elemento, un mismo átomo puede emitir radiación-X de diferentes energías, dependiendo de cuáles de los niveles estén involucrados en su desexcitación.

Cada una de las transiciones posibles que dan lugar a emisión de radiación-X, recibe el nombre K, L, M, etc., en referencia al nivel electrónico donde se ha generado la vacante del electrón, o lo que es lo mismo, haciendo alusión al estado de menor energía involucrado en la misma.

Cada nivel (capa), posee sin embargo distintos subniveles que es necesario destacar. Por ello, se añade un subíndice que consiste de una letra: α , β , γ , η ... y un número: 1, 2, 3... que hacen referencia en principio a los subniveles de partida y llegada. En este punto, la nomenclatura no resulta muy sistemática.

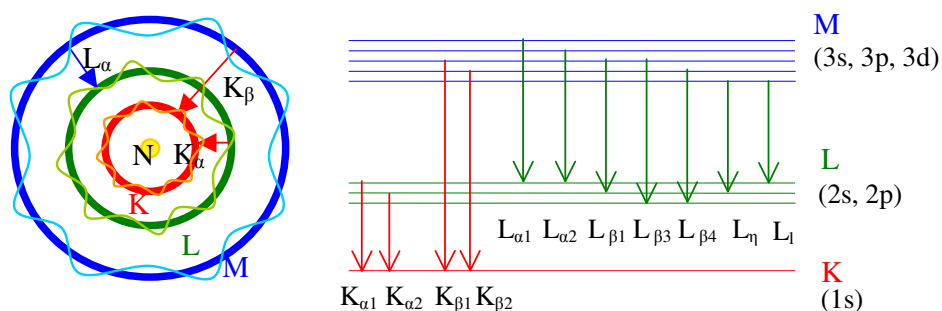


Figura 2. Nomenclatura de transiciones para los rayos-X.

La radiación-X es isótropa en intensidad y dirección si la emisión es de tipo K, ya que los orbitales “s” involucrados son esféricos. Si la emisión es L, las simetrías propias de los orbitales de esa capa hacen que la intensidad disminuya en la dirección de incidencia del haz de partículas.

Una vez se ha creado una vacante electrónica en una capa interna, no todas las transiciones son posibles.

Las transiciones electrónicas se rigen por una serie de reglas de selección que hacen referencia a los números cuánticos “n” (nº cuántico principal), “l” (nº cuántico azimutal) y “j” (momento angular total del electrón).

$$\Delta n \geq 1 \qquad \Delta l = \pm 1 \qquad \Delta j = 0, \pm 1 \qquad \text{Reglas de selección}$$

La energía de una determinada transición, aumenta con el número atómico del átomo emisor de rayos-X. Los rayos-X “K”, son más energéticos que los “L” para un elemento dado. Ello se debe a que las energías con las que un electrón está ligado al átomo, aumentan también con el número atómico.

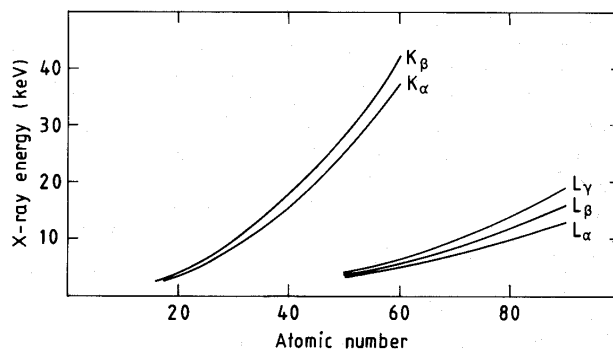


Figura 3. Variación de las energías de las líneas K y L con el número atómico.

En la técnica PIXE, se emplean tanto las líneas “K”, como las “L”, e incluso las “M”, para identificar los elementos. Los detectores de rayos-X imponen algunas limitaciones, como la de no registrar energías mayores de 35 keV. Es imperativo entonces, contemplar las líneas “L”, cuando los elementos poseen números atómicos grandes, tal y como ocurre en el caso del plomo.

Elemento	nº atómico	$K_{\alpha 1}$	$K_{\beta 1}$	$L_{\alpha 1}$	$L_{\beta 1}$
Sodio (Na)	Z=11	1,04 keV	1,07 keV	----	----
Hierro (Fe)	Z=26	6,70 keV	7,06 keV	0,70 keV	0,72 keV
Plata (Ag)	Z=47	22,16 keV	24,94 keV	2,98 keV	3,15 keV
Plomo (Pb)	Z=82	74,96 keV	84,92 keV	10,55 keV	12,61 keV

Tabla 1. Energías de líneas de rayos-X para distintos elementos.

1.1.b. Aspectos particulares de la técnica PIXE

i. Sección eficaz de producción de rayos-X

La sección eficaz de producción de rayos-X (σ_{Kp}^X), mide la probabilidad de emisión de rayos-X por parte de un sistema. Generalmente se expresa en Barn; 1 Barn = 10^{-24} cm², de acuerdo con la teoría clásica que define la sección eficaz de interacción.

En la técnica PIXE interesan secciones eficaces de producción de rayos-X para cada especie atómica y para cada tipo de emisión (K, L, etc.). Dicha sección

eficaz depende de parámetros asociados a los dos procesos que han de tener lugar para que se observe emisión de rayos-X: Ionización y transición del electrón de la capa superior a la inferior para el llenado de la vacante creada.

$$\sigma_{Kp}^X = \omega_K \sigma_K^I \left[\frac{\Gamma_{Kp}}{\Gamma_K} \right] \quad (\text{fórmula 1})$$

La probabilidad de producción de rayos-X en la capa K (fórmula 1) es mayor:

- Cuanto mayor resulte la probabilidad de que se produzca una ionización determinada que decaiga con emisión de rayos-X (*ionization cross-section* o sección eficaz de ionización): σ_K^I .
- Cuanto mayor sea la proporción en la que se emiten fotones de rayos-X al llenarse las vacantes de electrones que han sido ionizados (*fluorescent yield* o rendimiento de la fluorescencia): ω_K .
- Cuanto mayor resulte el factor de intensidad radiativa: $\left[\frac{\Gamma_{Kp}}{\Gamma_K} \right]$, que mide la probabilidad de que tenga una emisión “p” determinada (por ejemplo la $K_{\alpha 1}$) para la capa K frente a todas las transiciones posibles de ésta ($K_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 2}$, $K_{\beta 1}$, $\beta_{\beta 2}$).

Cuando la velocidad de la partícula incidente coincide con la velocidad orbital del electrón en una capa, la sección eficaz para esa emisión de un elemento dado es máxima.

La sección eficaz de producción de rayos-X disminuye conforme aumenta el número atómico del átomo emisor, por lo que en una muestra compuesta por elementos ligeros y pesados, se obtendrían muchas radiaciones poco energéticas provenientes de elementos de número atómico bajo, junto con pocas radiaciones muy energéticas, provenientes de elementos de número atómico alto.

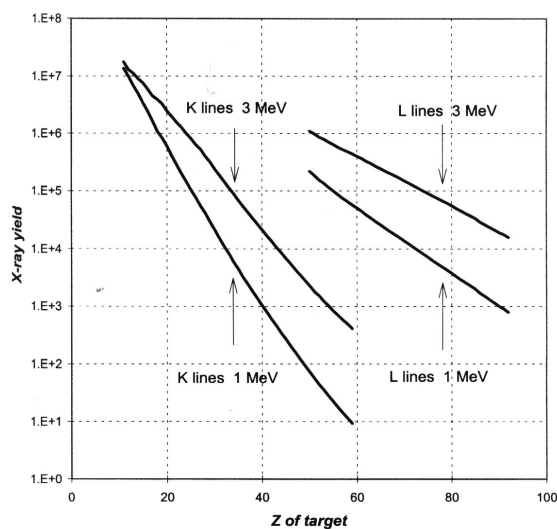


Figura 4. Sección eficaz de producción de rayos-X respecto del número atómico del átomo emisor.

ii. Sección eficaz de ionización

La sección eficaz de ionización (*ionization cross-section*), mide la probabilidad de que un determinado haz de partículas a una cierta energía, provoque una ionización determinada en un elemento de Z conocido.

Esta probabilidad varía con el número atómico del elemento a ionizar y con la energía de la partícula incidente. Cuanto más ligero es el elemento, es más probable que se de la ionización. En lo referente a la energía; valores más altos, implican mayor probabilidad de ionización.

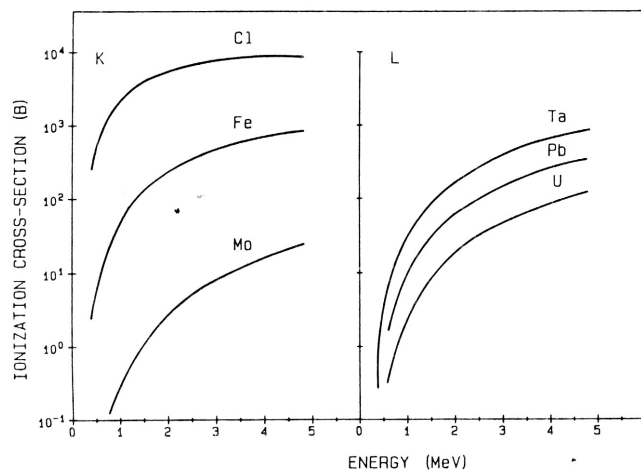


Figura 5. Secciones eficaces de ionización para líneas K y L. Cálculo ECPSSR representativos de los valores experimentales para bombardeo con protones.

La disminución de la sección eficaz de interacción para Z creciente es mayor en la capa K que en la capa L. El aumento en la energía de los protones (proyectiles) hace que la sección eficaz de ionización alcance un máximo que tiene lugar hasta cuando la velocidad del proyectil alcanza la velocidad del electrón expulsado. Tras este máximo, la sección eficaz decae.

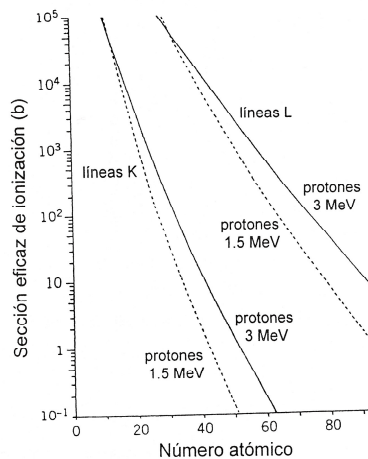


Figura 6. Secciones eficaces de ionización respecto al número atómico para líneas K y L.

iii. El rendimiento de la fluorescencia

El rendimiento o eficiencia de la fluorescencia de la fluorescencia (*fluorescence yield*), es la fracción de ionizaciones en una capa que conducen a la obtención de radiación-X después de que haya tenido lugar una excitación en los orbitales internos del átomo.

$$\omega_K = Np/Ns \quad (\text{fórmula 2})$$

De manera más sencilla, es el cociente entre el número de fotones emitidos Np y el número de vacantes electrónicas primarias creadas. Y es que existen otros fenómenos de desexcitación que compiten con la producción de rayos-X, por ejemplo la desexcitación no-radiativa o el efecto Auger. El más importante de éstos es el efecto Auger (emisión de electrones secundarios), y su extensión varía dependiendo de la capa del átomo considerada así como del número atómico del mismo, Z . La desexcitación no-radiativa, ha de tenerse en cuenta dentro de las capas “L”.

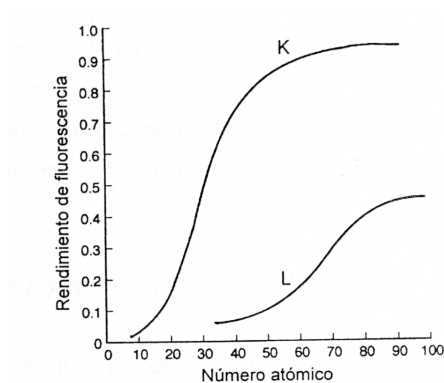


Figura 7. Rendimiento de la fluorescencia (*fluorescence yield*) en función del número atómico para las emisiones K y L.

Tanto para la capa K como para la L la fracción de ionizaciones que conducen a la emisión de radiación-X crece conforme aumenta el número atómico. Sin embargo para la capa L dicha fracción siempre es mucho menor. A partir de $Z=70$ su valor se incrementa significativamente mientras que para la capa K permanece prácticamente constante.

1.1.c. Detección de rayos-X en la técnica PIXE

i. Rango de rayos-X detectables

Si se dispone de energía suficiente, es posible excitar cualquier átomo y provocar la emisión de sus rayos-X característicos. Sin embargo, por las particulares características de los sistemas de detección, así como por las energías que poseen los rayos-X, no se identifica más que una parte de ellos.

Típicamente, el rango de energías útil para PIXE va de 1 keV (radiaciones menos energéticas son absorbidas por la ventana de entrada del detector), a 35 keV (radiaciones más energéticas no son completamente absorbidas en el cristal del detector).

ii. Tipo y uso de dos detectores

En la técnica PIXE, se emplean generalmente un par de detectores para registrar los rayos-X producidos por el haz al incidir sobre la muestra. Los detectores típicos son de Silicio-Litio –Si(Li)- y Germanio. En ambos casos, su cometido es convertir señales electromagnéticas (rayos-X) en pulsos de voltaje cuya altura es proporcional a la energía de los fotones incidentes (rayos-X).

El detector de Silicio, se emplea para registrar los rayos-X (líneas K) de baja energía desde el elemento de número atómico $Z=11$ (Sodio) hasta $Z=26$ (Hierro), y los rayos-X (líneas L) del resto de los elementos de la tabla periódica. El detector de Germanio, cubre la zona de 7 hasta 35 keV; incluyendo desde las líneas K del hierro hasta las del bario y algunos lantánidos.

El uso de detectores de alta y baja energía, se debe a las características propias de estos instrumentos, así como a las de la radiación-X. Dado que la probabilidad de emisión de rayos-X disminuye conforme aumenta el número atómico, en una muestra compuesta por elementos ligeros y pesados, se obtienen muchas

radiaciones poco energéticas provenientes de elementos de número atómico bajo, junto con pocas radiaciones muy energéticas, provenientes de elementos de número atómico alto.

En el caso de disponer de un único detector, los rayos-X de baja energía impedirían observar los de alta energía, a no ser que se realizase la medida dos veces cambiando la configuración del mismo (alta/baja energía), o que se emplease un absorbedor de tipo “pin-hole”, que posee un agujero de manera que atenúa en parte los rayos-X de baja energía.

iii. Eficiencia de los detectores

La eficiencia de un detector depende de eficiencia intrínseca del mismo, pero también de lo eficiente que resulte su ubicación, es decir; de su ubicación dentro del set-up de medida.

Un detector Si(Li) posee una eficiencia intrínseca constante en el intervalo de energías que va de 5-25 KeV. Por encima y por debajo de este rango, la eficiencia de detección decae considerablemente. A baja energía la baja eficiencia intrínseca se relaciona con la absorción de rayos-X en su ventana de berilio. A altas energías, los rayos-X atraviesan el cristal del detector sin “detenerse” en él.

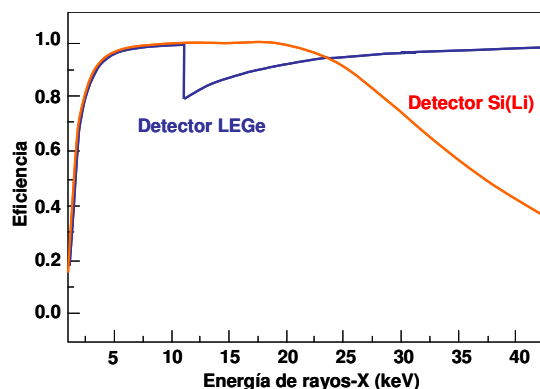


Figura 8. Eficiencia intrínseca de detectores Si(Li) y LE(Ge)

La eficiencia intrínseca de un detector Si(Li) responde a la fórmula:

$$\varepsilon_i = \frac{\Omega}{4\pi} e^{(-\sum \mu_i t_i)} f_E \left[1 - e^{(-\mu_{si} D)} \right] \quad (\text{fórmula 3})$$

μ_i	Coefficiente de absorción de los rayos-X en el material
T_i	Espesor de los materiales que atraviesa
f_E	Pérdida de eventos a través de los picos de escape del silicio
μ_{si}	Coefficiente de absorción de los rayos-X para el silicio
D	Espesor del detector
$\Omega/4\pi$	Ángulo sólido de detección

La eficiencia será mayor:

- Para un mayor ángulo sólido de detección.
- Cuanto menor resulte el coeficiente de absorción de rayos-X en la muestra y menor espesor tengan los materiales que deben atravesar hasta el cristal de silicio.
- Cuanto mayor sea el coeficiente de absorción de los rayos-X en el silicio y mayor resulte el espesor del cristal de silicio.

iv. Resolución de los detectores

Las señales que registran los detectores de Si(Li) no poseen la forma de una línea intensa a una energía determinada, sino que son de tipo gaussiana. Ello se debe a que no siempre la incidencia de un rayo-X de una determinada energía provoca la creación en el material detector la misma cantidad de pares electrón-hueco.

La resolución de un detector, es lo que permite separar en un principio, una señal de otra y obtener un espectro claro. Generalmente, se expresa como la FWHM (anchura total a mitad de altura de la señal), de un pico que se toma como referencia: La emisión K_α del manganeso a 5,9 KeV.

Los detectores de Si(Li) y Ge(Li) se utilizan, entre otras cosas, por su buena resolución, que permite la diferenciación de líneas alfa, beta y gamma de los rayos-X para un mismo elemento. Como dato, cabe decir que la resolución de un Si(Li) típico es de 140-160 eV, siempre para la emisión K_{α} del manganeso.

Esta resolución no permite sin embargo diferenciar una línea $K_{\alpha 1}$ de un elemento, –por ejemplo– de su $K_{\alpha 2}$, por lo que básicamente en un espectro se identificarán la K_{α} como la suma de todas las contribuciones K; $K_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 2}$, etc. Lo mismo sucede para las demás transiciones.

1.2. El espectro PIXE

1.2.a. Líneas en el espectro PIXE

i. Líneas pertenecientes a elementos de la muestra

Los espectros PIXE son gráficos de energía de rayos-X respecto a intensidad (medida en unidades arbitrarias). En ellos, cada pico (idealmente en forma de gaussiana) hace referencia a una emisión de rayos-X (K, L ó M) característica de un elemento determinado. La mayor o menor intensidad de un pico, se relaciona con su mayor o menor concentración. Ello permite el análisis cuantitativo de la muestra.

Existe una relación de intensidades entre K_α y K_β , o L_α y L_β , etc. que se atribuye a distintos factores; como la probabilidad de que tenga lugar una transición o la capacidad de detección de rayos-X (que depende de las características del sistema de detección).

En este sentido, dentro de una misma capa (K, L, M) las transiciones alfa son más intensas que las beta ya que existe mayor probabilidad de emisión L-K que M-K respectivamente. La capacidad de detección influye en el sentido de que si una radiación no es lo suficientemente energética, puede verse frenada por la ventana del detector.

ii. Líneas satélites

Son señales debidas a efecto Auger, y a la ionización simultánea de dos electrones dentro del mismo átomo.

Las señales satélites por efecto Auger, reciben distintos nombres: KMM, KLM, KLL según la procedencia del electrón secundario, y cada una va asociada a una línea, K_{β} , K_{α} , etc.

Los satélites debidos a ionización simultánea, consisten en el desplazamiento de la señal K hacia energías ligeramente superiores de lo que les corresponde. En la zona que va de número atómico $Z=20$ a $Z=30$, además, ese desplazamiento puede ir acompañado de un aumento en la intensidad de la señal, siendo tanto mayor el aumento cuanto más alta resulta la energía del haz. Estas señales reciben el nombre de KL. La probabilidad de que este suceso tenga lugar es baja.

Cuando la energía de este satélite aumenta por encima de la energía de enlace del átomo, la línea del satélite es críticamente absorbida por en una muestra no sutil y esta absorción hace que la relación de intensidades K_{α}/K_{β} varíe.

1.2.b. El fondo continuo del espectro PIXE

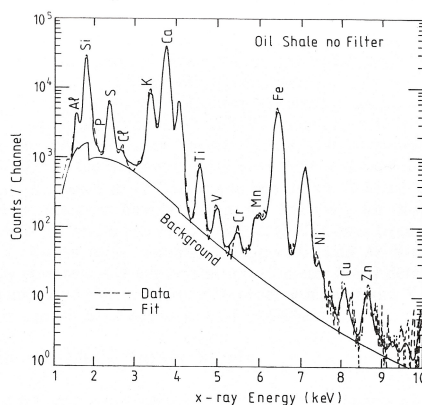


Figura 9. Fondo típico de un espectro PIXE.

El fondo de un espectro, determina en parte el límite de detección de cualquier elemento. En el caso del espectro PIXE, el fondo tiene como principales contribuciones la radiación Bremsstrahlung proveniente de los protones del haz en su proceso de frenado dentro de la muestra, la Bremsstrahlung de los electrones

que sufren procesos de ionización, y también la radiación gamma producida por reacciones nucleares (Efecto Compton).

i. El fondo del espectro en la zona de baja energía

A baja energía, la principal contribución al fondo del espectro de rayos-X se asocia a la radiación de frenado de los electrones o Bremsstrahlung electrónico (también conocido como Bremsstrahlung secundario en contraposición al primario, que sería el producido por la partícula incidente).

El Bremsstrahlung electrónico posee tres contribuciones distintas. La primera, es la radiación de frenado de los electrones en sus órbitas que sufren un proceso de *scattering* al interaccionar con la partícula incidente (*Quasi-Free Electron Bremsstrahlung*). La segunda, es la radiación de frenado de los electrones ionizados por la partícula incidente, que sufren el campo coulombiano de los núcleos presentes en el material (*Secondary Electron Bremsstrahlung*). La tercera contribución proviene de electrones que fueron ionizados y retornaron a su posición original en el átomo. De todas ellas, la contribución más importante es la *SEB* (*Secondary Electron Bremsstrahlung*).

La radiación Bremsstrahlung es anisótropa, y tiene un máximo a 90° respecto a la dirección de la partícula incidente, por lo que es conveniente evitar esta geometría en la disposición de los detectores.

ii. El fondo del espectro en la zona de alta energía

A altas energías, se contemplan tanto la radiación de frenado de las partículas incidentes (Bremsstrahlung primario) como el Efecto Compton. La contribución del Bremsstrahlung primario al fondo resulta mínima, dada la gran masa de las partículas incidentes (típicamente protones), de modo que no suele ser tenida en cuenta.

El Efecto Compton se da cuando las partículas incidentes (protones) interaccionan con núcleos ligeros (C, N, O, F, Na, Si, P, S, Cl, K, Ca) de los rayos gamma producidos en la muestra o en otros materiales (colimadores, ventanas de salida, etc). Como resultado, estos núcleos emiten radiación gamma, que llega a los detectores en forma de fondo. La radiación gamma puede también crearse dentro del detector a partir de los rayos- γ que llegan a éste, por interacción con el silicio presente en el mismo.

El Efecto Compton depende del material activo que conforme el detector y su volumen, así como de la composición de la muestra y los materiales restantes del set-up. Como norma general, se deben evitar materiales de número atómico bajo como el aluminio.

1.2.c. Efectos en el espectro PIXE relacionados con el detector

A parte de los anteriores, existen otros efectos que condicionan el aspecto de un espectro PIXE, o de la señal típicamente gaussiana de los picos, que tienen que ver con el sistema de detección de los elementos.

- Picos de escape: Debidos a las ionizaciones producidas por los rayos-X que llegan al detector, en el cristal del detector (generalmente son rayos-X de capas K). Se trata de picos de energía igual la diferencia entre la energía del rayo-X proveniente de la muestra y el rayo-X emitido por el material del detector (silicio).
- Picos de suma: Debidos a la identificación de dos rayos-X que llegan al mismo tiempo al detector como una única señal, cuya energía es la suma de las energías de los dos rayos-X.
- Pile-up: Identificación de dos rayos-X que llegan en un intervalo de tiempo tal que el segundo genera un pulso de carga cuando el primero no ha sido recogido, como una sola señal (correspondiente al primer rayo-X) pero más

intensa con una cola a alta energía (debido al segundo rayo-X). Es relevante para Z bajos porque los rayos-X de baja energía interaccionan con la zona frontal del detector.

- Efecto Compton: Por encima de 15 KeV, este efecto hace que las colas crezcan proporcionalmente a la energía alcanzando formas de meseta; ello se debe a la dispersión que los rayos-X provocan cuando se produce.
- ICC (recolección incompleta de carga): Genera colas de baja energía, bien por un defecto en la concentración cerca de la superficie frontal del detector, como por el escape parcial de fotoelectrones y electrones Auger de la parte sensible del cristal. Suelen adoptar formas exponenciales.

En general, las colas de las señales, afectan al límite de detección de los elementos que dan rayos-X menos energéticos que los de la matriz.

1.2.d. Interferencia de las líneas de rayos-X

Las líneas de rayos-X pueden solapar entre ellas si tienen lugar a la misma energía o a energías muy cercanas, cuya diferencia resulte menor que la resolución del detector. Ello genera enmascaramientos y colas en las señales, haciendo en ocasiones que la identificación o cuantificación de elementos no resulte posible, o sea complicada.

1.3. Cuantificación en la técnica PIXE

En la técnica PIXE, sólo es posible una cuantificación absoluta cuando se conocen una serie de parámetros de medida, tales como la geometría del set-up, la intensidad de corriente, y el tiempo de medida entre otras cosas.

El método de cuantificación, distingue entre dos tipos de muestra: sutiles o delgadas, y espesas o gruesas.

En las primeras no se han de tener en cuenta efectos tales como la pérdida de energía del haz incidente en la muestra, o la auto-absorción de los rayos-X generados en la matriz. La idea sin embargo es igual en ambos casos: Se trata de establecer una correlación entre el número de cuentas registrado para los rayos-X de una determinada energía y la concentración expresada en número de átomos por centímetro cúbico del elemento que los emite. Para ello, es necesario asumir que la distribución de dicho elemento es homogénea dentro de la muestra.

1.3.a. Cuantificación en muestra delgada

i. Características de una muestra delgada

- Espesor de $1\mu\text{m}$ en matrices ligeras, donde los rayos-X de los elementos más ligeros (y menos energéticos) como el sodio (Na) sufren una atenuación menor del 10%.
- Densidad menor de $50\mu\text{m}/\text{cm}^2$. Para elementos de Z medio, la densidad oscilará entre $10\text{-}20\mu\text{m}/\text{cm}^2$, y el espesor entre $0,1\text{-}0,2\mu\text{m}$.
- Se pueden ignorar los efectos de matriz: Pérdida de energía de los protones incidentes y variación de la sección eficaz de ionización de los elementos presentes en ella, la absorción de los rayos-X dentro de la muestra.

- Todos los elementos de la muestra serán excitados con la misma energía y los rayos-X producidos dentro de la muestra no serán atenuados.

Un ejemplo de muestra sutil, puede ser un standard de hierro (Fe) de 50 $\mu\text{m}/\text{cm}^2$.

ii. Cuantificación en una muestra delgada

La expresión empleada para cuantificar los elementos en PIXE en el caso de tener una muestra delgada es:

$$Y_0(Z) = N_p N_Z \sigma_{Z,E0} (\alpha_Z \varepsilon_Z \Delta\Omega / 4\pi) \quad (\text{fórmula 4})$$

$Y_0(z)$	X-ray Yield (Intensidad de la Fluorescencia)
N_p	Nº de partículas incidentes en una medida por unidad de volumen
N_Z	Nº de átomos de la especie Z presentes en la muestra bajo análisis por unidad de volumen
$\sigma_{Z,E0}$	Sección eficaz de producción de rayos-X por parte de la partícula incidente, para un elemento determinado presente en la muestra (Z)
α_Z	Coefficiente de atenuación de la radiación (no incluye auto-absorción)
ε_Z	Eficiencia extrínseca del detector
$\Delta\Omega / 4\pi$	Ángulo sólido que ve el detector

De donde se deriva la expresión más sencilla:

$$Y_0(Z) = Q(\varphi_Z t) \eta_Z \quad (\text{fórmula 5})$$

$Y_0(z)$	X-ray Yield (Intensidad de la Fluorescencia)
Q	Carga total que recibe la muestra por parte de haz en una medida
φ_Z	Densidad del elemento Z en la muestra
t	Espesor de la muestra
η_Z	Eficiencia de detección

La intensidad de la señal para un determinado elemento $Y_0(Z)$, es proporcional a la cantidad de carga depositada sobre la muestra Q , al número de átomos de dicho elemento Z presente en la muestra ($\varphi_Z t$) y a un factor de eficiencia de detección

η_z que tiene en cuenta la eficiencia del intrínseca del detector, la geometría del set-up, la sección eficaz de producción de rayos-X para el elemento Z y el coeficiente de atenuación de la radiación.

La eficiencia de detección η_z , es calculable para cada elemento a partir de los espectros obtenidos para standards sutiles. Con la eficiencia de detección y obteniendo la intensidad de la señal $Y_0(Z)$ a partir de los espectros de las muestras para cada elemento, es posible obtener las concentraciones, siempre que se tenga conocimiento de la intensidad de corriente del haz y el espesor de la muestra.

$$\eta_z = (1/e)(N_a/A)\sigma_{z,E0}(\alpha_z \varepsilon_z \Delta\Omega/4\pi) \quad (\text{fórmula 6})$$

e	Carga de un electrón
N_a	Número de Avogadro
A	Actividad del elemento
$\sigma_{z,E0}$	Sección eficaz de producción de Rayos-X por parte de la partícula incidente, para un elemento determinado presente en la muestra (Z)
α_z	Coeficiente de atenuación de la radiación (no incluye auto-absorción)
ε_z	Eficiencia extrínseca del detector
$\Delta\Omega / 4\pi$	Ángulo sólido que ve el detector

1.3.b. Cuantificación en muestra gruesa

i. Características de una muestra gruesa

- Densidad mayor de $50 \mu\text{m}/\text{cm}^2$. Para elementos de Z medio.
- No se pueden ignorar los efectos de matriz: Existen pérdidas de energía en el material tanto por parte del haz incidente como de los rayos-X generados.

ii. Efectos de matriz (pérdida de energía)

- Poder de Frenado (*Stopping power*): Pérdida de energía por parte de una partícula cuando atraviesa un material. Se debe a la naturaleza de la partícula, su velocidad y la densidad y composición de la muestra. Se mide para una matriz y una partícula determinada, se aplica al haz de partículas incidente.

$$S(E)_M = -(dE/\varphi dx) \quad (\text{fórmula 7})$$

$S(E)_M$	Stopping Power de la matriz (suma ponderada de los poderes de frenado de cada elemento teniendo en cuenta su concentración)
E	Energía que lleva la partícula
φ	Densidad de la matriz que atraviesa el haz
x	Distancia que recorre el haz dentro del material antes de detenerse

La trayectoria que describe un ión positivo (protón) es aproximadamente recta, de modo que dx hace referencia a la profundidad a la que dicha partícula queda detenida dentro de la muestra y no a su trayectoria.

- Absorción de rayos-X en la muestra: La absorción de rayos-X producidos en la muestra puede provocar nuevas emisiones-X por parte de elementos más ligeros (fluorescencia secundaria).

La fluorescencia secundaria se ve favorecida cuando la fluorescencia primaria y la concentración de elementos emisores de rayos-X secundarios es alta. Esta segunda fluorescencia hace variar la intensidad de las señales. (Existen no obstante otras contribuciones para esta fluorescencia secundaria: La radiación de frenado de los protones y de los electrones secundarios fundamentalmente).

- *Straggling*: Fenómeno de dispersión de energía de las partículas incidentes (en principio mono-energéticas), al interactuar con la muestra. El haz pierde energía de acuerdo con el poder de frenado, pero no todas las partículas lo pierden por igual sino en distintas cantidades, como una distribución en torno al valor inicial E , a la profundidad x . Se trata de una incertidumbre en la energía de las partículas que atraviesan el material. En un haz de protones la contribución de esta dispersión es muy pequeña y puede despreciarse.

iii. Cuantificación

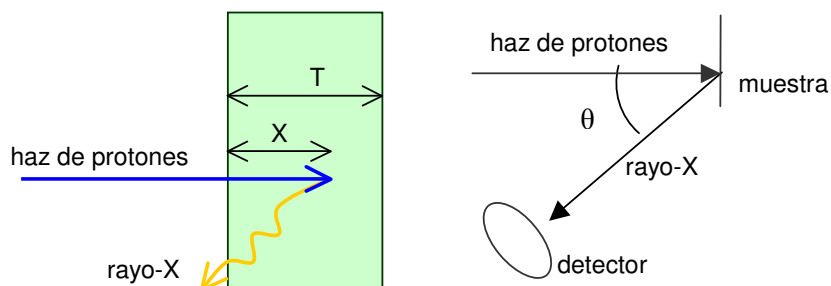


Figura 10. Esquema de muestra, haz incidente y rayos-X emitidos en una muestra gruesa.

En una muestra espesa, el haz de protones se detiene dentro de la misma. La ecuación empleada para obtener una cuantificación teniendo en cuenta todos los fenómenos de atenuación de la energía es la siguiente:

$$Y_p(Z) = \left[\frac{Q}{e} \right] \left[\frac{Na}{A} \right] (\varphi_Z) (\alpha_Z \varepsilon_Z \Delta\Omega / 4\pi) \int_0^T \sigma_{Z,E0} e^{(-\mu_x / \cos \theta)} dx \quad (\text{fórmula 8})$$

$Y_p(Z)$	X-ray Yield (Intensidad de la Fluorescencia)
Q	Carga total que recibe la muestra por parte de haz en una medida
e	Carga de un electrón
N_a	Número de Avogadro
A	Actividad del elemento
φ_Z	Densidad del elemento Z en la muestra
$\sigma_{Z,E0}$	Sección eficaz de producción de Rayos-X por parte de la partícula incidente, para un elemento determinado presente en la muestra (Z)
α_Z	Coeficiente de atenuación de la radiación (no incluye auto-absorción)
ε_Z	Eficiencia extrínseca del detector
$\Delta\Omega / 4\pi$	Ángulo sólido que ve el detector
T	Espesor de la muestra
μ_x	Coeficiente de atenuación lineal de la radiación-X saliente
θ	Ángulo que forma el detector de Rayos-X con la superficie de la muestra
x	Distancia que recorre el haz dentro del material

La sección eficaz de producción de rayos-X no puede ser considerada constante en este caso. Varía para cada elemento Z y según la profundidad a la que dicho elemento Z se encuentra en la muestra (o lo que es lo mismo, según la energía a la que llega la partícula incidente). La ecuación, puede escribirse también en términos de la energía del haz de protones:

$$Y_p(Z) = \left[\frac{Q}{e} \right] \left[\frac{Na}{A} \right] \left[\frac{\varphi_Z}{\varphi_M} \right] (\alpha_Z \varepsilon_Z \Delta\Omega / 4\pi) \int_{E0}^{Ef} \sigma_{Z,E} e^{(-\mu_x / \cos \theta)} \frac{dE}{S(E)} \quad (\text{fórmula 9})$$

Ya que el Stopping Power es: $S_M(E) = dE / \varphi_M dx$; $dx = dE / \varphi_M S(E)$

En realidad, el término (φ_Z/φ_M) es el porcentaje de un determinado elemento en la muestra, y es la incógnita que se pretende determinar. Para ello, es necesario conocer los efectos de matriz. Generalmente, los efectos de matriz se calculan a partir del siguiente coeficiente $F(Z)$:

$$F(Z) = Y_0(Z)/Y_p(Z) \quad (\text{fórmula 10})$$

Donde:

$$F(Z) = \frac{\varphi_Z T \sigma_{Z,E0}}{\int_{E0}^{Ef} e^{(-\mu_x / \cos \theta)} \frac{dE}{S(E)}} \quad (\text{fórmula 11})$$

Y entonces:

$$\varphi_Z T = \frac{F(Z)Y(Z)}{Q \eta_Z} \quad (\text{fórmula 12})$$

Y (Z)	Yield de rayos-X detectados
Q	Carga total que recibe la muestra por parte de haz en una medida
F(Z)	Factores de matriz
η_z	Eficiencia de detección
φ_z	Densidad del elemento Z en la muestra
T	Espesor de la muestra

Conociendo los efectos de matriz $F(Z)$, es posible conocer las concentraciones (en la forma φ_Z), de forma sencilla. Sin embargo, el problema es que los efectos de matriz se desconocen generalmente, por lo que es necesario realizar una primera suposición acerca de la composición de la muestra y trabajar a partir de ella hasta llegar a un resultado, a través de un proceso iterativo basado en la (fórmula 12).

A partir de la obtención de η_z , y suponiendo en un primer caso que los efectos de matriz no existen: $F(Z)=1$, se procede a calcular φ_Z teniendo en cuenta la $Y(Z)$ medida, así como el espesor de la muestra y la carga. Con los resultados obtenidos para φ_Z se obtiene $F(Z)$, y a partir de ahí se vuelven a calcular las concentraciones hasta llegar a un resultado autoconsistente.

En la práctica el proceso de cuantificación contempla los siguientes pasos:

- Cálculo de las áreas bajo los picos que corresponden a los distintos elementos en el espectro PIXE (Y(Z)) – Uso de programa AXIL.
- Cálculo de las eficiencias de detección (η_z) de dichos elementos haciendo uso de standards en las mismas condiciones de medida. (Proceso iterativo) – Uso de programa PIXE INT NEW.
- Cálculo de las concentraciones aplicando a las áreas las eficiencias anteriores. (Proceso iterativo) – Uso de programa PIXE INT C.

1.4. Exactitud y límites de detección en PIXE

1.4.a. Exactitud

En la técnica PIXE, la exactitud se evalúa mediante el uso de patrones certificados (standards), o por comparación con otras técnicas analíticas. En general, suele ser del 5% al 10% en una muestra espesa. Ello resulta ser suficiente para estudios en arte y arqueología, donde la homogeneidad de las piezas no supera el 5%-10%.

Las fuentes de error van asociadas a cada paso del procesado del espectro. Desde la adquisición, donde el error asociado a la eficiencia total de detección resulta una de las mayores contribuciones, al tratamiento de datos, pasando por el uso de valores teóricos y tabulados necesarios para realizar la cuantificación y que en sí mismos no poseen una exactitud mejor del 5%, todas las partes del proceso llevan asociadas imprecisiones. Sin embargo, la exactitud no es peor que en otras técnicas analíticas.

1.4.b. Límites de detección en PIXE: Sensibilidad

El límite de detección de la técnica PIXE se define en base a la relación señal-ruido presente en el espectro, que depende básicamente de dos factores: En primer lugar, de la eficiencia η_z , y en segundo lugar de la intensidad del ruido de fondo registrado en el espectro. Se tendrá un mejor límite de detección cuando el valor para la eficiencia sea alto, y el ruido de fondo del espectro, bajo.

El ruido de fondo del espectro proviene fundamentalmente de la radiación de Bremsstrahlung y del Efecto Compton de los rayos gamma, como ya se ha visto.

Un rayo-X es considerado detectable cuando su intensidad excede tres veces el valor de la desviación standard del fondo.

En general, se toma como límite de detección (*MDL*) para la técnica PIXE, con un nivel de confianza del 99,9% el caso para el que:

$$Y_{xj}^{MDL} = 3,29 \sigma_F \quad (\text{fórmula 13})$$

Y_{xj}^{MDL} Yield de rayos-X relativa a una línea característica de Energía “x”
 σ_F Fluctuación estadística del fondo; de acuerdo con el modelo de Poisson:
 $\sigma_F = \sqrt{N_F}$

$$3,29 \sqrt{N_F} \propto \sqrt{Q \varepsilon_Z^i \Omega (FWHM)} \quad (\text{fórmula 14})$$

Calculando se llega a que:

$$C_Z^{MDL} \propto \sqrt{(FWHM)} / \sqrt{Q \varepsilon_Z^i \Omega} \quad (\text{fórmula 15})$$

C_Z^{MDL} Concentración mínima detectable para el elemento Z
 FWHM Anchura total a mitad de altura de la señal
 Q Carga del haz registrada durante la medida
 ε_Z^i Eficiencia intrínseca de detección para el elemento Z
 Ω Ángulo de detección

De modo que el *MDL* depende de las características del detector, y una vez se fijan éstas, de la carga acumulada durante la medida: A mayor carga, menor es el límite de detección y más sensible la técnica. Asimismo, cuanto más estrechas resulten las señales, mejor será dicho límite de detección.

En general, con un límite de detección que llega al 0,001% w-w, PIXE se considera una técnica sensible, capaz de analizar componentes mayoritarios, minoritarios y trazas (<0,1% w-w) en una muestra. Esta técnica permite cuantificar elementos en concentraciones de 2-15ppm en función de la naturaleza de la matriz.

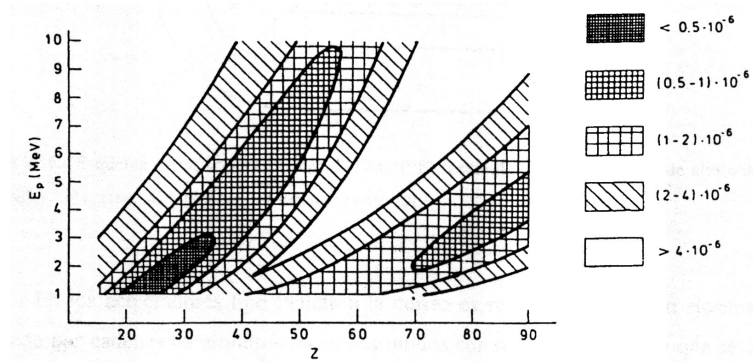


Figura 1. Sensibilidad en la técnica PIXE.

Para muestras de tipo geológico y arqueométrico (muestras espesas), puede existir un problema añadido en lo relativo a la cuantificación, y es que si el espectro está dominado por las radiaciones-X características de un elemento mayoritario, puede ser que sus líneas o sus señales de *pile-up* solapen las líneas pertenecientes a elementos que se encuentran en menor concentración. En estos casos, el límite de detección para la supuesta traza, será peor que el calculado (libre de interferencia).

Para cada situación de análisis, el MDL de un elemento dado varía. Hay que tener en cuenta que éste depende de las características de las muestras analizadas (grosor y composición de la matriz) y que las condiciones experimentales como la energía del haz, su intensidad de corriente y el tiempo de exposición de la muestra también influyen.

1.5. Aplicaciones actuales de PIXE en Arqueometría

La técnica PIXE es aplicable a muchas disciplinas. Desde la Biología, las Ciencias Ambientales y de Alimentos, la Medicina, pasando por las Ciencias de la Tierra, Física, Química y como no, al Arte y la Arqueología.

La poca exigencia de la técnica con respecto a la muestra bajo análisis, convierte a PIXE en una herramienta ideal para obras delicadas. En este sentido, cumple los requisitos de respeto por la obra de arte a estudiar y arroja buenos resultados respecto a su composición elemental en el ámbito de la Arqueometría.

Esta técnica ha sido aplicada en cerámicas, tintas, pinturas, vidrios, piedras preciosas, metales y materiales bioinorgánicos entre otros.

1.5.a. Trabajos en cerámica

La técnica PIXE se emplea en cerámica tanto para el análisis de bizcochos (la matriz de la cerámica) como para su decoración, bien sea ésta un vidriado, pintura o incrustaciones de otros materiales.

El análisis de bizcochos con técnica PIXE requiere por lo general la preparación de muestras para obtener un material representativo de la matriz cerámica, aunque existen excepciones en las que la toma de muestra se suple con medidas en distintos puntos no decorados de la misma¹.

El objeto de su caracterización suele ser la distinción de grupos diversos dentro de un conjunto de piezas analizadas que puedan aportar información sobre distintas procedencias o manufacturas.

Para ello, aunque no siempre², se suelen emplear métodos de análisis estadístico multivariable, que han demostrado ser mucho más precisos que las tradicionales técnicas petrográficas³.

Un ejemplo de este tipo de análisis aplicado a bizcochos de cerámicas, se encuentra en el estudio sobre la producción de ánforas romanas en Beirut^{4, 5}, donde se detectaron algunas piezas que por su composición no se asemejaron al resto de las muestras, o sobre la agrupación de distintos tipos de cerámica también de esa zona en base a su composición elemental⁶.

En otros estudios como el de cerámicas de Liguria⁷ o de Tell Ahmar⁸ se han realizado estudios de procedencia por comparación con cerámicas de otras zonas con el fin de determinar si fueron de producción propia⁸ o su lugar de origen⁷.

También se ha llevado a cabo la caracterización de cerámicas neolíticas en la zona de Sanxia (China) con el objeto de saber si hubo intercambio de este tipo de materiales entre tres poblaciones relativamente cercanas^{9, 10}.

El análisis estadístico multivariable también ha sido combinado con otro tipo de estudios (difracción de rayos-X) para la caracterización de cerámica prehispánica procedente de Teotihuacan (México)^{11, 12}.

Los trabajos sobre la decoración de la cerámica, son asimismo numerosos, sobre todo en lo relacionado a pigmentos y esmaltes. Los estudios PIXE sobre decoración incisa son escasos¹³.

El análisis de pigmentos en cerámicas tiene como objetivo principal la caracterización de los materiales empleados lo que podría contribuir a la detección de falsificaciones, o la comparación de materiales entre lugares cercanos de fabricación que indique la existencia de intercambio cultural o comercial, entre otras cosas.

Un ejemplo de ambas cosas se encuentra en trabajos realizados sobre cerámica proveniente de distintas poblaciones de Creta, donde se caracterizó el pigmento blanco de muestras de Palaikastro¹⁴, que fue comparado posteriormente con los de

Kommos, Mochlos y Knossos¹⁵, concluyendo la existencia de varios lugares de producción debido a su distinta composición.

Más ejemplos de pigmentos blancos pueden encontrarse en la caracterización de cerámicas prehistóricas de Salado (Arizona), donde se estudió la variación temporal de su composición¹⁶, o en el de cerámicas incas de distintos lugares¹ sin conexión entre sí.

Otros trabajos sobre caracterización de pigmentos PIXE negros^{17, 18} y rojos¹⁸, aportan información sobre los materiales de los que dispusieron distintas culturas.

Cabe destacar un trabajo realizado para la caracterización del pigmento azul *amarna* empleado en Egipto haciendo uso de varias técnicas (PIXE, XRF, XRD) empleado en la franja temporal desde 1500-1200 d.C.¹⁹

La caracterización de vidriados, aporta información sobre su composición como en el caso de la mayólica de Della Robbia²⁰ permitiendo distinguir entre las distintas etapas de fabricación en el tiempo según la presencia de Arsénico por ejemplo en los colores azules²¹.

También existen estudios sobre azulejos vidriados empleados en distintas zonas de Irán y relacionadas con su fecha de fabricación (obtenida por TL), en los que se dejan ver las diferencias existentes entre piezas originales y sus restauraciones posteriores²²; así como estudios comparativos entre cerámicas aparentemente semejantes procedentes de Inglaterra y Estados Unidos (Carolina del Sur), que revelaron que pese a la mejor calidad de la arcilla de Carolina del Sur, se siguió prefiriendo importar la cerámica inglesa por ser en conjunto de mejor calidad²³.

Gracias a la combinación de PIXE con RBS, ha sido posible detectar la capa de nano-partículas que contiene cobre y plata, y que aporta ese brillo metálico heredado de la tradición árabe en cerámica andaluza del s.XVI²⁴.

1.5.b. Trabajos en tintas y pigmentos (soporte papel)

Los trabajos sobre tintas se centran básicamente en tintas ferro-gálicas. Su caracterización^{25, 26}, la elaboración de bases de datos²⁷ y el estudio sobre las condiciones que afectan a sus propiedades y en las que tiene lugar su degradación²⁸ son de vital importancia para su conservación, ya que además de los agentes externos que puedan influir en la misma, la propia composición de la tinta, con cierta carga en azufre resulta en la degradación del soporte sobre el cual se encuentra.

Existen estudios sobre cómo se movilizan los componentes de la tinta en el soporte contribuyendo a la degradación del mismo, algunos realizados mediante mapeo con micro-sonda PIXE²⁹.

A la par que este tipo de trabajos para la mejor conservación de las tintas y sus soportes (papel, pergamino, etc.), se han llevado a cabo análisis para la caracterización de las obras de artistas reconocidos y documentos antiguos como el estudio de manuscritos eslovenos³⁰ en los que fueron detectados pigmentos como el blanco de plomo o el minio así como la tinta de carbono en muestras del s.IX, y tintas ferro-gálicas en muestras del s.XVII.

En esta línea, las tintas y pigmentos empleados por Boticelli en una de sus obras (Il Trionfo d'amore)³¹ revelaron la presencia de pigmentos a base de plomo y ocre en colores marrones y tintas ferro-gálicas para los trazos del dibujo, así como el empleo de puntas metálicas de plomo para realizar el dibujo de preparación. En esta ocasión fue necesario el uso de micro-Raman para la identificación de la Lazurita que fue aplicada junto con plomo.

Sobre otro pintor italiano, esta vez Cambiasso, se llevó a cabo un análisis sistemático de un cierto número de obras conservadas en el Museo del Prado (Madrid), aplicando análisis estadístico multivariable para constatar el uso del mismo tipo de tintas en los dibujos, encontrándose que la composición de las

mismas salvo por alguna excepción es bastante homogénea, y detectándose que las adiciones posteriores al dibujo poseen composiciones algo diversas con mayores contenidos de elementos como zinc, cobre o plomo³².

Muy interesante resulta el estudio de las tintas empleadas por Galileo en sus manuscritos acerca del Movimiento Natural. Basándose en la comparación de la composición de las tintas de un cuaderno de cuentas en el que aparecían fechados los cobros y pagos que realizaba, con las hojas desordenadas que constituyen las bases del estudio del Movimiento Natural, fue posible reestablecer el hilo lógico de su pensamiento hasta llegar a su conclusión definitiva^{33, 34, 35}. Otros estudios de tintas pueden encontrarse en el trabajo sobre pergamino “Cura Pastoralis” de Eslovenia³⁶.

El análisis de pigmentos en papel, permite también atribuir los documentos a una época determinada. Tal es el caso de unas miniaturas Mughal de la India, que los historiadores atribuyeron al s.XVII-XVIII; la detección de Zinc en pigmentos blancos de algunas hojas hace que al menos éstas sean posteriores, ya que los pigmentos de Zinc son sintéticos y no se fabricaron hasta el s.XIX³⁷.

Existen estudios sobre pigmentos en libros famosos como “De Re Metallica”³⁸ o en los dibujos negros de Gustave Moreau³⁹ donde en combinación con la técnica Raman y RBS fue posible la caracterización de grafito, carboncillo natural y sintético y tinta china.

Aunque no entra dentro del ámbito de la arqueometría en principio, es importante destacar las aplicaciones de PIXE al estudio de papel y tintas de imprenta⁴⁰. Dada la menor calidad del papel empleado en la actualidad respecto al antiguo, y a las tintas actuales, los archivos no informatizados de muchos organismos y empresas la información en ellos contenida corren un cierto peligro a desaparecer a largo plazo.

1.5.c. Trabajos en pintura

La técnica PIXE en pintura se centra en el análisis de los pigmentos y su disposición en las distintas capas de las que normalmente consta el estrato pictórico. Las ventajas en la aplicación de esta técnica a pinturas son entre otras, su no invasividad, la posibilidad de combinación con otras técnicas IBA en medidas simultáneas y el análisis estratigráfico de la obra⁴¹.

La caracterización de pigmentos permite situar una obra en el tiempo, dadas las distintas tendencias a lo largo de la historia en el uso de unos u otros materiales así como a la aparición progresiva de pigmentos de origen sintético.

Un ejemplo de ello es el del estudio de una copia de un cuadro de Christofano Allori supuestamente elaborada en el s.XIX que por no presentar pigmentos característicos de ese periodo, deja abierta la posibilidad de que se trate de una obra mucho más antigua⁴². Estudiando los pigmentos presentes en las distintas épocas es posible descubrir mediante PIXE, puntos de restauración en los cuadros que fueron retocados en distinta época haciendo uso de materiales diversos, tal y como queda reflejado en el estudio sobre la “Madonna de Fusi” de Leonardo da Vinci⁴³. También se han llevado a cabo estudios sobre pigmentos en época moderna⁴⁴.

Las primeras propuestas de análisis de estratos pictóricos con PIXE⁴⁵ así como la determinación de la secuencia de estratos y el espesor de las capas de pintura⁴⁶ han sido aplicados por ejemplo en la misma “Madonna dei Fusi”⁴⁷ estableciéndose un procedimiento para realizar análisis de PIXE diferencial en pinturas⁴⁸.

Existen también estudios de pintura sobre soportes inusuales, como pinturas de Murillo sobre obsidiana⁴⁹.

Aunque PIXE proporciona una gran cantidad de información, no hay que olvidar que no proporciona información sobre material de origen orgánico, por lo que para una mejor caracterización es recomendable complementar los estudios con diferentes técnicas. Un excelente ejemplo de la aplicación de varias técnicas en obras pictóricas como PIXE, microscopía óptica, micro-Raman, FT-IR, SEM y NAA se encuentra en el estudio de la Virgen de los Dolores⁵⁰.

Existen muchos más ejemplos de aplicación PIXE en otro tipo de pinturas como la pintura mural. No es objeto de esta tesis discutir todas las aplicaciones de la técnica en todos los soportes, de manera que a modo de indicación se refiere al lector a los trabajos en la bibliografía sobre pintura mural egipcia^{51,52}, maya^{53,54}, mexicana⁵⁵ o italiana^{56,57}.

1.5.d. Trabajos en vidrio

Los estudios de vidrios decorativos en ventanas u otros objetos se centran en la caracterización de las materias primas con las que fueron fabricadas (vidrios sódicos, potásicos) y elementos colorantes. Así se han llevado a cabo trabajos sobre vidrios *art-nouveau* como el de Tiffany^{58,59,60}, o vidrios de origen arqueológicos en España tanto fragmentos de origen romano⁶¹ como piezas completas⁶². También se han caracterizado mosaicos romanos por técnica PIXE, prestando especial atención a distintos tipos de piezas y coloraciones⁶³.

Se han realizado estudios sistemáticos de vidrio medieval de Ljubljana⁶⁴, posteriormente ampliados y comparados por métodos estadísticos con vidrios procedentes de otros lugares⁶⁵, y que de acuerdo con los últimos estudios parecen proceder de Venecia⁶⁶.

En el antiguo Xi'an (China), se encontraron fragmentos de vidrio a los que tras su análisis PIXE y comparación con vidrios de otros lugares se les atribuyó procedencia mesopotámica⁶⁷.

En otra línea también existen estudios sobre vidrios naturales tales como las obsidianas⁶⁸, siendo posible determinar su origen mediante este tipo de análisis por comparación con las obsidianas⁶⁹.

El estudio de degradación de vidrios también ocupa un lugar destacado. Existen estudios que utilizan la técnica PIXE junto con la PIGE realizando medidas a distintos ángulos para monitorear el contenido en Na_2O que se relaciona con el grado de degradación del material^{70,71}, y que proponen parámetros para estimar dicho grado de degradación^{72,73}.

1.5.e. Trabajos en metales

La caracterización de objetos metálicos mediante técnica PIXE aporta información sobre técnicas de manufactura del mismo o procedencia de las materias primas por estudio comparativo con lugares de abastecimiento u otros objetos conocidos. Las proporciones de los diversos elementos que componen una aleación puede situar aproximadamente la pieza en una zona o en un período en el que se emplease una combinación de cantidades fijas de estos elementos.

Los mayores problemas en el análisis PIXE⁷⁴ de piezas metálicas sobreviene de la heterogeneidad que suelen presentar las aleaciones antiguas y de los fenómenos de corrosión que sufren las piezas. A ello, hay que añadirle los tratamientos de conservación aplicados a su superficie⁷⁵.

Algunos trabajos subsanan el problema de los estratos de corrosión haciendo uso simultáneo de PIXE y PIGE o empleando haces de protones de alta energía (68 MeV)⁷⁶. La limpieza de estratos de corrosión por ablación láser, ha sido en ocasiones monitoreada con estudios PIXE⁷⁷.

Los objetos metálicos más comúnmente estudiados, son las monedas. En su caracterización es habitual intentar localizar elementos que denoten el uso de una técnica o el procedimiento de obtención de materia prima. La presencia de estaño

en monedas de plata y cobre de la India, revela que los materiales fueron obtenidos mediante un proceso de *smelting* (fundición), y la comparación de las trazas presentes en el metal con otros yacimientos o minas puede ayudar a la determinación del origen de la materia prima⁷⁸.

Otro ejemplo en monedas es la atribución de una colección de monedas de plata procedentes del Tirol a dos lugares diferentes dentro de la zona, a partir de su contenido en Níquel y Cobre^{79,80}.

Igual que ocurría con los vidriados en Estados Unidos, los metales de fabricación en allí copiaban en gran parte a los europeos en épocas coloniales tempranas. Sin embargo, también de manera semejante a como ocurre con las cerámicas, las materias primas para la fabricación de las aleaciones no eran idénticas; así, fue posible distinguir los objetos obtenidos a partir de Cobre nativo (estadounidenses) de los que emplearon Cobre obtenido por técnicas de *smelting* (europeos), al detectarse en estos últimos la presencia de elementos como el Arsénico, Plomo, Antimonio o Níquel, en concentraciones semejantes a la de otros objetos de origen europeo^{81,82}.

En ocasiones, para el estudio de piezas metálicas, se hace necesaria la aplicación de micro-PIXE, por el pequeño tamaño de las muestras hilos, filigranas⁸³, como en el análisis de una diadema tartésica, donde con una micro-sonda de haz externo fue posible establecer la técnica de manufactura de la pieza al encontrarse puntos de soldadura⁸⁴. También se han detectado soldaduras en una cruz visigótica de oro⁸⁵ en la que además se ha detectado la existencia de restauración en forma de aleación moderna de Cobre-Plata-Oro.

El tesoro de Torredonjimeno, muestra para algunas piezas la presencia de Hg en la composición de oro y plata debida a un trabajo de *gilding* (dorado), que al complementar con RBS confirma la superposición de láminas de oro sobre plata. Para otras, la composición es la de un objeto de oro macizo con ciertas cantidades de plata⁸⁶.

El estudio PIXE de tesoros como el de Pietroasa en Rumania, ha permitido la determinación de procedencia de sus piezas de oro de acuerdo con la presencia redeterminadas trazas; el Pd presente en algunas sólo se conocía en Sudán, Turquía, Egipto y Siria hasta el s.IV a.C., mientras que la presencia de inclusiones de Rutenio, Osmio o Iridio permitieron situar el origen del oro en otras hacia los montes Urales⁸⁷.

1.5.f. Trabajos en gemas

Los trabajos PIXE de arqueometría en gemas son mucho menos frecuentes que el resto de los materiales mencionados.

Cabe destacar los estudios realizados sobre rubíes, que permiten la caracterización de piezas por aplicación de métodos estadísticos multivariantes^{88,89}.

Por lo general, las gemas aparecen en tesoros tales como el de Torredonjimeno⁸⁶ o la tumba de Achaemenid⁹⁰, y en general se caracterizan atendiendo tanto a su aspecto como a su composición química.

1.5.g. Trabajos en material bioinorgánico

Por material bioinorgánico se entiende material de tipo inorgánico (mineral) fabricado por seres vivos, tales como huesos y dientes.

Existen diversos estudios PIXE sobre huesos de origen animal como humano. Un estudio en dinosaurios⁹¹, incluye el examen no sólo de huesos sino de fósiles de huevos de dinosaurio de época Cretácica (Terciario). En él se encuentran concentraciones anómalamente altas de elementos como arsénico, estroncio, ytrio, cerio o plomo. Su presencia podría explicarse por incorporación a partir del medio ambiente durante su enterramiento o bien en vida de los dinosaurios lo que podría

explicar su extinción. Se piensa también que la alta concentración de estroncio en los huevos podría provenir de los progenitores, de ahí que no prosperaran.

En humanos se han llevado a cabo estudios de huesos de diferentes épocas. Empezando por la caracterización de restos óseos provenientes de Bercy (Francia)⁹², donde se comparó la composición de material proveniente del neolítico con huesos humanos actuales encontrándose ciertas diferencias atribuidas a la influencia local del ambiente de enterramiento. Se explica en este trabajo las diferencias entre huesos de la misma procedencia que han estado en terreno seco o en áreas de ríos, apuntándose que para el estudio de las paleodietas se ha de tener muy en cuenta el entorno.

Se realizan trabajos también en huesos de grupos de individuos por regiones con el fin de establecer bases de datos que permitan distinguir las distintas poblaciones por ejemplo en el periodo Merovingio de Alemania, empleando las composiciones óseas como huellas dactilares que además proporcionen información acerca de su estado de salud, nutrición y condiciones de vida⁹³.

El estudio de huesos por PIXE se introduce en ocasiones en el estudio forense de restos antiguos tales como el del esqueleto de un niño de Sulzburg en Alemania, donde se estudió un tumor óseo maligno (osteosarcoma) que le causó la muerte en tiempos medievales⁹⁴.

Los análisis PIXE acerca de la incorporación de elementos a los huesos, se suelen llevar a cabo en muestras radiales de hueso donde se estudian los perfiles de concentración. En un trabajo destaca el zinc como elemento más interesante, ya que puede proceder tanto del medio ambiente como de la dieta⁹⁵.

El estudio de metales en huesos antiguos se realiza en relación con el desarrollo de diferentes actividades de grupos de individuos, como la minería. Existen trabajos que tratan de dilucidar si personas que trabajaron en determinados ambientes incorporaron a su organismo un determinado tipo de elemento

particular. Los huesos pueden actuar como un calendario retrospectivo en la asimilación de diferentes elementos. Un trabajo realizado sobre huesos y dientes de un grupo de personas del s.XII d.C. relacionado con el trabajo en una mina de plata no reveló concentraciones de plomo que revelaran relación alguna con la estancia en dicha mina⁹⁶.

En ocasiones, cuando es posible realizar análisis sobre los materiales que circundan los restos óseos se puede discernir si los elementos hallados en huesos proceden del medio ambiente de enterramiento o fueron incorporados en vida. Tal fue la conclusión de un trabajo⁹⁷ donde se encontraron concentraciones anormalmente altas de manganeso, hierro, zinc, plomo o estroncio, que no fueron atribuidas al enterramiento.

En lo relativo al estudio de dientes, se han llevado a cabo trabajos que han detectado la presencia de antiguos *fillings* (rellenos) de dientes para uso terapéutico realizados a base de polvo de diente y pegamento⁹⁸, con una considerable concentración de hierro.

El análisis de dientes mexicanos coloreados procedentes de sacrificios infantiles a deidades en el periodo post-clásico tardío, pretende dilucidar si su incorporación es previa a la muerte o posterior.

En principio, la concentración de hierro y manganeso excesivamente alta en algunas piezas y que va acompañada de grandes cantidades de hierro, manganeso, cinc y estroncio en la dentina, parecen indicar que no proceden del entorno sino de la formación de fosfatos hidratados de color azul en el esmalte. El color marrón se asociaría a la presencia de óxidos de hierro⁹⁹.

Estudios posteriores sobre dientes también procedentes de sacrificios¹⁰⁰, asocian el color marrón a una descalcificación acompañada de la formación de complejos organo-minerales de hierro y manganeso. El color azul, provendría de la cristalización de minerales por la interacción entre la matriz interdental con los

constituyentes del suelo y agua. Para ambos colores se relaciona el origen de las manchas con las condiciones de enterramiento.

Bibliografia

1. C.P. Swann, et al.; NIM-B 150 (1999) 571-575.
2. Z. Elekes et al.; NIM-B 181 (2001) 670-674.
3. C.A. Bollong et al.; Jour. of Arch. Sci. 24 (1997) 319-327.
4. M. Roumié et al.; NIM-B 215 (2004) 196-202.
5. M. Roumié et al.; NIM-B 227 (2005) 584-590.
6. M. Roumié et al.; NIM-B 249 (2006) 612-615.
7. A. Zucchiatti et al.; NIM-B 136/138 (1998) 893-896.
8. I.E. Kieft et al.; NIM-B 190 (2002) 492-496.
9. Z.Q. Zhang et al.; NIM-B 190 (2002) 497-500.
10. B.Z. Zhang et al.; NIM-B 219/220 (2004) 26-29.
11. J.L. Ruvalcaba Sil et al.; NIM-B 150 (1999) 591-596.
12. M.A. Ontalba Salamanca et al.; NIM-B 161/163 (2000) 762-768.
13. G.Á. Sziki et al.; NIM-B 210 (2003) 478-482.
14. C.P. Swann et al.; NIM-B 161/163 (2000) 714-717.
15. S.C. Ferrence et al.; NIM-B 189 (2002) 364-368.
16. D.C. Grosser et al.; NIM-B 136/138 (1998) 880-887.
17. M. Uda et al.; NIM-B 150 (1999) 601-604.
18. L. Pappalardo, NIM-B 150 (1999) 576-580.
19. M. Uda et al.; NIM-B 189 (2002) 382-386.
20. A. Zucchiatti et al.; NIM-B 189 (2002) 358-363.
21. G. Pappalardo et al.; Jour. of Cultural Heritage 5 (2004) 183-188.
22. M. Laméhi-Rachti et al.; NIM-B 184 (2001) 430-436.
23. K. I. Duffy et al.; NIM-B 189 (2002) 369-372.
24. A. Polvorinos del Río et al.; NIM-B 249 (2006) 596-600.
25. M. Budnar et al.; NIM-B 243 (2006) 407-416.
26. M. Uršič et al.; NIM-B 247 (2006) 342-348.
27. M. Budnar et al.; NIM-B (2004) 41-47.
28. J. Kolar et al.; Analytica Chimica Acta 555 (2006) 167-174.
29. C. Remazeilles et al.; NIM-B 181 (2001) 681-687.
30. J. Vodopivec et al.; NIM-B 239 (2005) 85-93.
31. C. Andalò et al.; Analytical Chimica Acta 429 (2001) 279-286.
32. A. Zucchiatti et al.; NIM-B 240 (2005) 520-526.
33. L. Giuntini et al.; NIM-B 95 (1995) 389.
34. P. Del Carmine et al.; NIM-B 113 (1996) 354.
35. F. Lucarelli et al.; NIM-B 6(2) (1996) 24.
36. J. Vodopic et al.; NIM-B 239 (2005) 85-93.
37. I. Reiche et al.; X-Ray Spectrom. 34 (2005) 42-45.
38. C. Neelmeijer et al.; NIM-B 99 (1995) 390-393.
39. S. Pagès-Camagna et al.; J. Raman Spectrosc. 35 (2004) 628-652.
40. P. Kristiansson et al.; NIM-B 104 (1995) 584-589.
41. C. Neelmeijer et al.; NIM-B 189 (2002) 293-302.
42. A. Denker et al.; NIM-B 213 (2004) 677-682.
43. N. Grassi et al.; NIM-B 219/220 (2004) 42-58.
44. I. Rajta et al.; NIM-B 130 (1997) 315-319.
45. I. Brissaud et al.; NIM-B 117 (1996) 179-185.
46. I. Brissaud et al.; NIM-B 155 (1999) 447-451.
47. N. Grassi et al.; X-Ray Spetrom. 34 (2005) 306-309.
48. P.A. Mandò et al.; NIM-B 239 (2005) 71-76.
49. T. Calligaro et al.; NIM-B 240 (2005) 576-582.
50. M. Ortega-Avilés et al.; Analytical Chimica Acta 550 (2005) 164-172.
51. S. Nagashima et al.; NIM-B 109/110 (1996) 658-661.
52. M. Uda et al.; NIM-B 161/163 (2000) 758-761.
53. M. Sánchez del Río et al.; Spectrochimica Acta B 59 (2004) 1619-1625.
54. M. Sánchez del Río et al.; NIM-B 249 (2006) 628-632.

55. J. Miranda et al.; NIM-B 150 (1999) 611-615.
 56. S. Roascio et al.; Jour. of Cultural Heritage 3 (2002) 289-297.
 57. M. Chiari et al.; NIM-B 249 (2006) 552-555.
 58. D. Jembrih et al.; NIM-B 181 (2001) 698-702.
 59. D. Jembrih-Simbürger et al.; NIM-B 226 (2004) 119-125.
 60. M. Mäder et al.; NIM-B 239 (2005) 107-113.
 61. B. Gómez-Tubío et al.; NIM-B 249 (2006) 616-621.
 62. J. Perez Arantegui et al.; Jour. of Archaeological Science 23 (1996) 649-655.
 63. S.J. Fleming et al.; NIM-B 15 (1999) 622-627.
 64. Ž. Šmit et al.; NIM-B 161/163 (2000) 718-723.
 65. Ž. Šmit et al.; NIM-B 189 (2002) 344-349.
 66. Ž. Šmit et al.; NIM-B 213 (2004) 741-222.
 67. B. Zhang et al.; NIM-B 240 (2005) 559-564.
 68. C. Bellot et al.; NIM-B 150 (1999) 616.
 69. R. Bugoi et al.; NIM-B 189 (2002) 373-377.
 70. G. Weber et al.; NIM-B 189 (2002) 350-357.
 71. G. Weber et al.; NIM-B 248 (2006) 191-192.
 72. G. Weber et al.; NIM-B 240 (2005) 512-519.
 73. M. Mäder et al.; NIM-B 226 (2004) 110-118.
 74. M.F. Guerra, X-Ray Spectrometry 27(1998) 73-80.
 75. I. Gyódy et al.; NIM-B 150 (1999) 605-610.
 76. A. Denken et al.; NIM-B 239 (2005) 65-70.
 77. M. H. Abraham et al.; NIM-B 181 (2001) 688-692.
 78. M. Majivalei et al.; NIM-B 150 (1999) 645-650.
 79. R. Linke et al.; X-Ray Spectrometry 32 (2003) 373-380.
 80. R. Linke et al.; NIM-B 226 (2004) 172-178.
 81. S.J. Fleming et al.; NIM-B 161/163 (2000) 709-713.
 82. K.L. Ehrhardt et al.; Materials Characterization 45 (2000) 275, 288.
 83. O. Enguita et al.; NIM-B 189 (2002) 328-333.
 84. M.A. Ontalba Salamanca et al.; NIM-B 181 (2001) 664-669.
 85. M.A. Ontalba Salamanca et al.; NIM-B 226 (2004) 199-207.
 86. A. Perea et al.; NIM-B 249 (2006) 638-641.
 87. B. Constantinescu et al.; NIM-B 231 (2005) 541-545.
 88. T. Calligaro et al.; NIM-B 136-138 (1998) 846-850.
 89. T. Calligaro et al.; NIM-B 189 (2002) 320-327.
 90. G. Querré et al.; NIM-B 109/110 (1996) 686-689.
 91. X. Wu et al.; NIM-B 130 (1997) 308-314.
 92. I. Reiche et al.; NIM-B 150 (1999) 656-662.
 93. St. Jankuhn et al.; NIM-B 161/163 (2000) 894-897.
 94. K.W. Alt et al.; Int. J. Osteoarchaeol., 12 (2002) 442-448.
 95. St. Jankuhn et al.; NIM-B 136 (1998) 329-333.
 96. R. Brenn et al.; NIM-B 158 (1999) 270-274.
 97. D. Grambole et al.; NIM-B 109/110 (1996) 667-672.
 98. E. Andrade et al.; NIM-B 136/138 (1998) 902-912.
 99. L. Rodríguez-Fernández et al.; NIM-B 150 (1999) 663-666.
 100. J. Mansilla et al.; Amer. Jour. Of Phys. Anthropology 120 (2003) 73-82.
- S.A.E. Johansson, J.L. Campbell, K.G. Malmqvist (eds.); Particle Induced X-Ray Emission. Wiley & Sons Inc. (1995) New York.
- J. Bird, J.S. Williams (eds.); Ion Beams for Materials Analysis. Academic Press (1989) London.
- P.A. Mandò, R.A. Meyers (ed.); Encyclopedia of Analytical Chemistry, pp. 12708-12740. John Wiley & Sons Inc. (2002) Chichester.

M.A. Respaldiza, J.Gómez-Camacho (eds.); Applications of Ion Beam Analysis Techniques to Arts and Archaeometry. Serie: Arte, N°11. Secretariado de Publicaciones de la Universidad de Sevilla (1997) Sevilla.

M.A. Ontalba Salamanca; Estudios Arqueométricos mediante Técnicas Nucleares. Sevilla (2006) Tesis de Doctorado – No publicada.

Parte I, 2. Técnica RBS

2. RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry)

2.1. Fundamentos de la técnica

2.1.a. Introducción

La técnica RBS, permite la caracterización de una muestra a través de su estequiometría, la densidad elemental y la distribución de impurezas (esto último en láminas delgadas) dentro de la misma, en base a un fenómeno de colisión elástico de un haz de partículas acelerado de energía, en el orden de los MeV, con los núcleos de los átomos presentes en ella.

Cuando un haz de partículas acelerado, interacciona de forma elástica con el núcleo de los átomos presentes en una muestra, puede ser retrodispersado, de tal manera, que su trayectoria forme un cierto ángulo con el haz incidente y posea una energía característica de las masas de las partículas involucradas en dicha interacción.

La caracterización de la muestra tiene lugar mediante el análisis del número y la distribución en energía de las partículas retrodispersadas a un determinado ángulo fijo (el que forma el detector con la normal de la muestra), que es típica de esas masas involucradas en la colisión. De esta manera, es posible conocer los elementos presentes en la muestra así como su concentración como función de la profundidad de ésta.

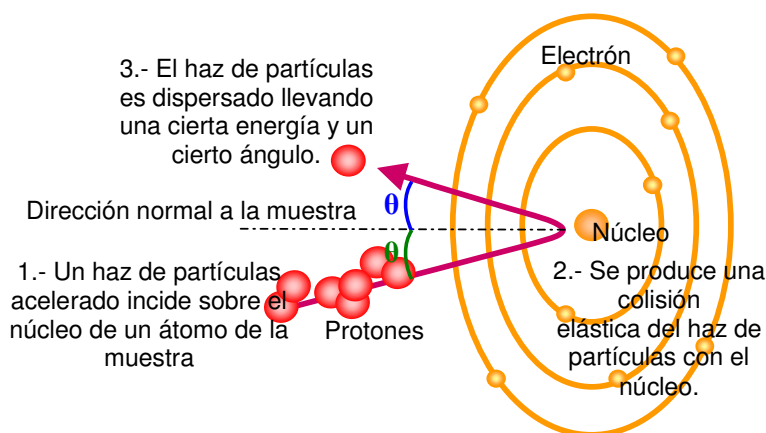


Figura 1. Fenómeno de retrodispersión de partículas.

i. Características generales

- **Multielemental:** Es posible detectar a un mismo tiempo partículas retrodispersadas que han interactuado con los distintos átomos presentes en la muestra. Dado que cada átomo M presente en la muestra desvía la partícula incidente m de una manera distinta, es posible obtener información acerca de composición de la muestra, siempre que $m < M$ y dependiendo de la resolución elemental[†], la intensidad de la señal y las secciones eficaces.
- **Cuantitativa:** La cuantificación de los elementos presentes en la muestra, se realiza a partir del espectro de partículas retrodispersadas que se obtiene para cada medida. En dicho espectro, la altura de los escalones correspondientes a los distintos elementos se relaciona con la concentración de los mismos. Además, constituye un método absoluto que no requiere del uso de standards.

[†] A partir del Ca o el Fe es difícil separar elementos en sedimentos por ejemplo.

- Rápida: Al igual que en PIXE, las medidas tienen una duración de hasta unos minutos por cada punto analizado, que no resultan más de 15 en los casos mas desfavorables.
- Superficial: La técnica no permite obtener información más allá de $3\mu\text{m}$ de profundidad en una muestra que contiene elementos de Z medio bombardeada con protones. Ello se debe a la baja capacidad de penetración del haz de partículas en la materia (protones y partículas alfa generalmente), que han de entrar y salir del material.
- No destructiva: La técnica RBS, es no destructiva por lo general y no invasiva en algunos casos. Igual que la PIXE, no es invasiva cuando el estudio no requiere la toma de muestra. Las medidas, además, pueden tener lugar a presión atmosférica, lo que constituye una gran ventaja frente a otros métodos de análisis cuando se manejan objetos valiosos, como en el ámbito de la arqueometría.

2.1.b. Aspectos particulares de RBS

i. Interacciones elásticas con retrodispersión del proyectil incidente

Se supone un sistema (átomo perteneciente a la muestra, de masa M), sobre el que incide un proyectil (partícula perteneciente a un haz acelerado, de masa m) con una cierta energía E_0 y un cierto ángulo respecto a la normal de la muestra θ_1 .

Si la interacción es de tipo elástico, entonces la energía cinética va a permanecer constante durante el proceso. La partícula incidente no llega a penetrar en el átomo de la muestra –es decir; no llega a entrar en el núcleo–, y retrocede o es desviado. Las fuerzas que entran en juego son de tipo coulombiano.

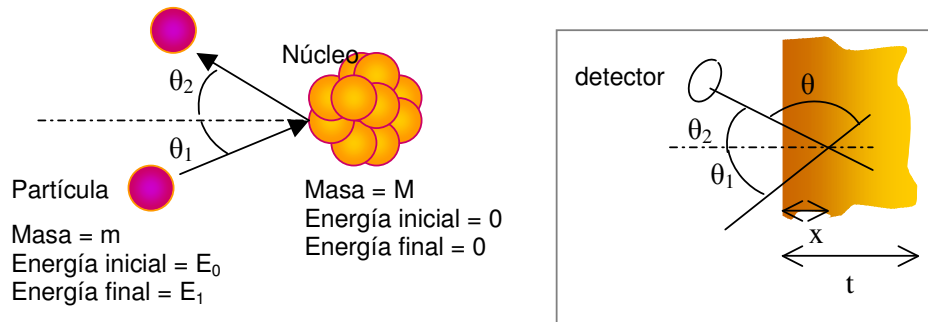


Figura 2. Partícula retrodispersada.

Conociendo entonces la masa y energía del proyectil y su ángulo de incidencia sobre la muestra, así como el ángulo con el que es retrodispersado (fijo, puesto que es el ángulo en el que se ha situado el detector), es posible obtener la masa del átomo con el que interacciona el proyectil a través de la ecuación siguiente:

$$E_1 = E_0 \frac{\left[\sqrt{\left(\frac{M}{m}\right) - \sin^2 \theta} + \cos \theta \right]^2}{\left(\frac{M}{m} + 1\right)^2} \quad (\text{fórmula 1})$$

E_1	Energía del proyectil tras colisión
E_0	Energía inicial del proyectil
M	Masa del núcleo con el que colisiona el proyectil (desconocida)
m	Masa del proyectil
θ	Ángulo de dispersión (sistema de referencia de laboratorio)

En un espectro de RBS se observan los elementos presentes en la muestra a la energía a la que son retrodispersados.

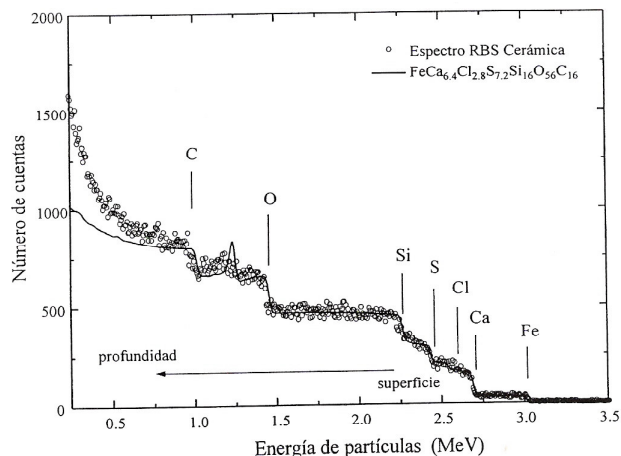


Figura 3. Espectro RBS.

El hecho de que el proyectil resulte retrodispersado, se relaciona con la sección eficaz de la interacción. Cuanto menor sea dicha sección eficaz, el ángulo de dispersión crecerá hasta que el proyectil retroceda tras la colisión.

ii. Sección eficaz de interacción

Suponiendo interacciones estrictamente coulombianas (para átomos de Z elevado, la probabilidad de que tengan lugar reacciones nucleares es muy baja); la sección eficaz depende del ángulo y de la energía a la que tiene lugar el proceso de dispersión.

$$\sigma_R(E, \theta) = 0,02073 \left(\frac{Z_1 Z_2}{4E} \right)^2 \left[\sin^{-4} \left(\frac{\theta}{2} \right) - 2 \left(\frac{m}{M} \right)^2 \right] \quad (\text{fórmula 2})$$

σ_R	Sección eficaz Rutherford
Z_1 y Z_2	Números atómicos de las partículas involucradas
E	Energía del proyectil incidente
θ	Ángulo de dispersión (sist. ref. de laboratorio)
m	Masa del proyectil
M	Masa del núcleo del átomo de la muestra

Esta expresión, conocida como sección eficaz Rutherford, es válida para proyectiles que inciden con núcleos de masa mucho mayor a la suya, y para un rango de energías medio. A baja energía, existen efectos de apantallamiento de las capas electrónicas de las partículas involucradas en la colisión que apartan el modelo de colisión de la simple interacción coulombiana. A alta energía, entran en juego las fuerzas nucleares de corto alcance que contribuyen a que se produzcan reacciones nucleares (la colisión es entonces inelástica).

La desviación que estos fenómenos producen sobre las secciones eficaces Rutherford, se recoge en la siguiente expresión:

$$\sigma/\sigma_R = 1 - 0,049 \left(\frac{Z_1 Z_2}{E_{CM}} \right)^{4/3} \quad (\text{fórmula 3})$$

σ = Sección eficaz no-Rutherford
 σ_R = Sección eficaz Rutherford
 Z_1 y Z_2 = Números atómicos de las partículas involucradas
 E_{CM} = Energía cinética del centro de masa

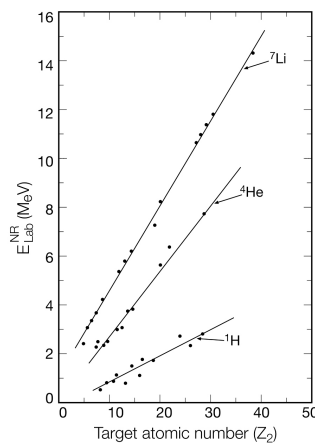


Figura 4. Energías E_{lab} de proyectiles (protones, partículas alfa, litio) a las que las secciones eficaces de retrodispersión se desvían de las secciones eficaces Rutherford, frente a la masa atómica del blanco (Z_2). (Ángulos de laboratorio entre 160° - 180°). Rectas ajustadas por mínimos cuadrados a los datos.

iii. Factor cinemático

El factor cinemático, es la relación existente entre la energía final e inicial del proyectil que colisiona con un átomo, para una interacción elástica (conservación de la energía y del momento). Se define como:

$$K = E_1 / E_0 \quad (\text{fórmula 4})$$

K = Factor cinemático
 E₁= Energía del proyectil tras la colisión
 E₀= Energía inicial del proyectil

K es adimensional y posee un valor entre cero y uno; depende del ángulo θ , así como de las masas m (del proyectil) y M (del núcleo con el que colisiona el proyectil), tal y como se expresa en la siguiente ecuación:

$$K = \left[\frac{\sqrt{(M^2 - m^2 \sin^2 \theta)} + M \cos \theta}{M + m} \right]^2 \quad (\text{fórmula 5})$$

K Factor cinemático
 M Masa del núcleo con el que colisiona el proyectil (desconocida)
 m Masa del proyectil
 θ Ángulo de dispersión (sist. ref. de laboratorio)

Si se fija el ángulo θ , es posible observar la variación en los valores de K con respecto a las masas (relación M/m) para interacciones que ocurren a una determinada profundidad dentro de la muestra.

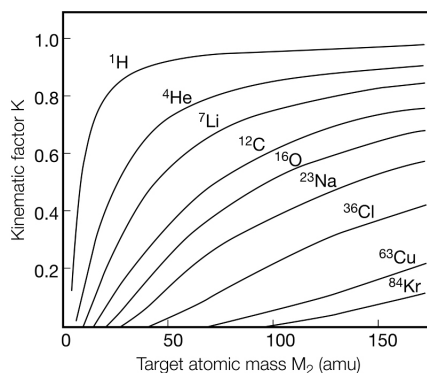


Figura 5. Variación del factor cinemático para varios proyectiles (protones, partículas alfa, etc.) y distintas masas M (M_2).

Cuanto menor es el factor cinemático K , mayor es la transferencia de energía.

- $K \sim 1$: Cuando $M/m \rightarrow \infty$; es decir, cuando la masa $M \gg m$. La energía del proyectil es igual antes y después de la colisión. La partícula m retrocede con la misma energía que poseía antes de la colisión con la de masa M .
 $K = E_1/E_0$; $E_1 \approx E_0$; $K \approx 1$.
- $K \sim 0$: Cuando $M/m \rightarrow 0$; o lo que es lo mismo, cuando la masa $M \ll m$. El proyectil transfiere toda su energía durante la colisión al núcleo. La partícula de masa m se frena al transferir toda su energía a la de masa M .
 $K = E_1/E_0$; $E_1 \approx 0$; $K \approx 0$.

Un proyectil de masa m transferirá un menor momento a un blanco cuanto mayor sea la masa de éste (M). La energía del proyectil retrodispersado se acercará a la energía que llevaba antes de la interacción. Los elementos pesados del blanco, aparecen por lo tanto a mayor energía en un espectro de RBS que los elementos ligeros.

El factor cinemático varía con la distancia a la que ocurra la colisión, al variar E_1 respecto de E_0 .

iv. Resolución en masa

La resolución en masa, proporciona información acerca de qué diferencias de masa se pueden detectar con la técnica; si ésta va a aportar datos sobre elementos o sobre isótopos (en el mejor de los casos).

Para un proyectil dado (m), la resolución en masa resulta mayor cuando la masa M del elemento del blanco es menor; es decir, para átomos del blanco ligeros.

La resolución en masa, entre otras cosas, depende de la resolución en energía.

$$\partial M = \frac{\partial E}{E_0 \left(\frac{dK}{dM} \right)} \quad (\text{fórmula 6})$$

∂M	Resolución en masa
∂E	Resolución en energía
E_0	Energía inicial del proyectil
K	Factor cinemático
M	Masa del núcleo considerado para la colisión

La resolución en energía depende del sistema de detección en primera instancia; pero también del fenómeno de “straggling” para las capas profundas en la muestra.

El uso de haces de iones más energéticos para análisis (mayor E_0), redundará en la reducción del solapamiento de señales, alcanzándose una mejor resolución (menor ∂M).

En ocasiones, dicha resolución resulta isotópica; como cuando se irradia con partículas alfa de MeV sobre elementos poco pesados. Si los elementos son de mayor masa, sólo se obtendrá resolución atómica, y en ocasiones, elementos

adyacentes en la tabla periódica no pueden ser diferenciados. RBS es una técnica apta para el análisis de materiales constituidos por elementos de Z muy distinto.

El hecho de emplear haces de altas energías para solventar este problema, implica sin embargo que las secciones eficaces ya no siguen el modelo de Rutherford (especialmente para masas ligeras).

La resolución másica también resulta mejor para ángulos $\theta = 180^\circ$ (El factor cinemático K, presente también en la expresión de la (fórmula 6) depende de éste ángulo), la situación del detector de RBS debería de disponerse de esta manera para optimizar la resolución en masa. Normalmente dicho detector se encuentra sin embargo a 90° del haz incidente, y ello se debe a la optimización de la resolución en profundidad.

v. Resolución en profundidad

Al igual que en la técnica PIXE, el haz de iones que penetra un material pierde energía a su paso por el mismo de acuerdo con una serie de factores relacionados tanto con el material como con las características del proyectil.

Dicha pérdida, en RBS se relaciona con la resolución en profundidad, así como con la mínima diferencia de energía detectable, de la siguiente manera:

$$\partial x = \partial E / [S] \quad \text{(fórmula 7)}$$

∂x	Resolución en profundidad
∂E	Resolución en energía
[S]	Factor de pérdida de energía

El factor de pérdida de energía, incluye contribuciones como dispersión de energía del haz incidente, straggling, o efectos de tipo cinemático.

Para obtener una óptima resolución en profundidad, [S] ha de poseer un valor alto. Una forma de aumentar este factor, es aumentar la distancia que recorre la partícula dentro de la muestra, haciéndola incidir sobre la misma con ángulo mayor.

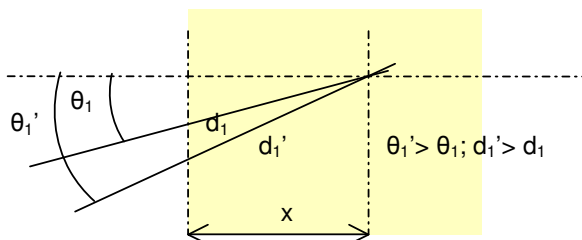


Figura 3. Distancia recorrida por una partícula y ángulo de incidencia.

El fenómeno de “straggling” del haz incidente, supone la existencia de una incertidumbre en la medida de pérdida de energía del mismo, lo que termina por traducirse en incertidumbre en la detección de los elementos en profundidad así como en la obtención de perfiles de concentración, ya que para identificar la masa M del elemento presente en la muestra, es necesario conocer la energía de la partícula incidente en el momento de la colisión.

vi. Altura del espectro

La altura de los escalones de un espectro de RBS, viene dada por la expresión siguiente:

$$H_0 = \sigma(E_0) \Omega Q \varepsilon / (\varepsilon_0 \cos \theta_1) \quad (\text{fórmula 8})$$

H_0 Altura del escalón

σ Sección eficaz

E_0 Energía de la partícula incidente

Ω Ángulo sólido del detector

Q N° de partículas incidentes

ε Anchura de la energía por canal

ε_0 Aproximación de la sección eficaz de frenado evaluado a la energía de incidencia

θ_1 Ángulo de scattering

ε_0 , hace referencia a la sección eficaz del frenado que sufren las partículas al entrar y salir en el material a la energía a la que tiene lugar el fenómeno de scattering.

La altura de las señales de RBS se emplea para realizar la cuantificación de los elementos presentes en la muestra.

vii. Anchura de los “picos” del espectro

Cuando el material bajo estudio es delgado, en el espectro los escalones tienen un comienzo y un final. El comienzo tiene lugar a altas energías (la partícula rebota cerca de la superficie) y final a bajas (la partícula rebota cuando ha llegado al otro lado del material).

Ello no ocurre en un material más grueso, donde las partículas incidentes no llegan a atravesarlo y lo que se observa es un escalón que no termina.

La energía del ión incidente en el punto en el que interacciona con un material A_mB_n , viene dado por la sección eficaz de frenado de la partícula incidente en el material y la densidad molecular de éste.

$$\Delta E_A = [\varepsilon]_A^{AB} N^{AB} x \quad (\text{fórmula 9})$$

ΔE_A	Pérdida de energía del proyectil que interacciona con A
$[\varepsilon]_A^{AB}$	Sección eficaz de frenado para la interacción con A en el material A_mB_n
N^{AB}	Densidad molecular del material
x	Profundidad a la que se produce la interacción

2.2. Cuantificación en RBS

La cuantificación en RBS se lleva a cabo a partir de las alturas o las áreas de los picos. Se considera en general como primera aproximación la razón de alturas entre los distintos escalones del espectro. Lo que se obtiene es una relación estequiométrica, y para ello no es necesario el uso de standards certificados.

2.2.a. Análisis de láminas delgadas

Cuando los picos están bien separados, se puede calcular la concentración de un determinado elemento en forma de densidad, a partir de la (Fórmula 4), de donde deriva:

$$(N_t)_i = (A_i \cos \theta_1) / Q \Omega \sigma_i(E, \theta) \quad (\text{fórmula 10})$$

$(N_t)_i$	Densidad de átomos de la especie i /unidad volumen
A_i	Área bajo el pico de análisis del elemento i
θ_1	Ángulo de incidencia de las partículas incidentes
Q	Número de partículas incidentes
Ω	Ángulo sólido del detector
$\sigma_i(E, \theta)$	Sección eficaz del elemento i, medida o calculada

En el caso de tener un material formado por múltiples capas habría que tener en cuenta que la energía de incidencia en la segunda capa es igual a la energía inicial menos la que ha perdido al atravesar la primera capa.

Cuando las capas no aparecen como picos sino que solapan formando escalones, entonces calcular las concentraciones se hace más complicado y se opta por calcular la estequiometría de un compuesto formado por los elementos presentes en las distintas capas, que se distribuyen homogéneamente. Si se tienen capas alternas de A y B, se pueden tratar como $A_m B_n$ y la estequiometría se calcula:

$$\frac{m}{n} = \frac{N_A}{N_B} = \frac{\left(H_{A,0}^{AB} \sigma_B [\varepsilon_0]_A^{AB} \right)}{\left(H_{B,0}^{AB} \sigma_A [\varepsilon_0]_B^{AB} \right)} \quad (\text{fórmula 11})$$

m/n	Relación estequiométrica
N_A/N_B	Relación de intensidades A/B
$H_{A,0}^{AB}, H_{B,0}^{AB}$	Altura escalón A; escalón B
σ_B, σ_A	Sección eficaz B; A
$[\varepsilon_0]_A^{AB}, [\varepsilon_0]_B^{AB}$	Sección eficaz de frenado para la interacción con (A; B) en el material $A_m B_n$

La estequiometría se obtiene a través de un proceso iterativo, ya que $[\varepsilon_0]_A^{AB} / [\varepsilon_0]_B^{AB}$ contiene dentro m/n . Primero se calcula m/n con $[\varepsilon_0]_A^{AB} / [\varepsilon_0]_B^{AB} = 1,00$. Con el valor m/n se calcula un nuevo $[\varepsilon_0]_A^{AB} / [\varepsilon_0]_B^{AB}$, hasta que el valor m/n no cambia. Este método se usa para materiales no delgados también.

Un método alternativo a éste es hacer los cálculos a partir de las anchuras de los picos.

Las secciones eficaces se calculan según la (fórmula 12)

$$[\varepsilon_0]_A^{AB} = m \left[\frac{K_A \varepsilon^A(E_0)}{\cos \theta_1} + \frac{\varepsilon^A(K_A E_0)}{\cos \theta_2} \right] + n \left[\frac{K_A \varepsilon^B(E_0)}{\cos \theta_1} + \frac{\varepsilon^B(K_A E_0)}{\cos \theta_2} \right] \quad (\text{fórmula 12})$$

m, n	Estequiometría en el compuesto $A_m B_n$
K_A	Factor cinemático para A
$\varepsilon^A(E_0)$	Sección eficaz de frenado de los proyectiles a la energía E_0 en el elemento A de la muestra.
E_0	Energía inicial del proyectil
θ_1, θ_2	Ángulo de incidencia y de salida (respectivamente) del proyectil respecto a la normal de la muestra.

2.2.b. Análisis de materiales gruesos

La estequiometría de materiales uniformes puede ser calculada mediante la (Fórmula 11).

Como una primera aproximación, la relación de intensidades puede calcularse como una relación de intensidades de la señal medidas en altura y los números atómicos de los átomos presentes en el compuesto A_mB_n .

$$\frac{H_A}{H_B} = \frac{m Z_A^2}{n Z_B^2} \quad (\text{fórmula 13})$$

m/n	Relación estequiométrica
$Z_A; Z_B$	Número atómico de A; B
$H_A; H_B$	Altura escalón A; escalón B

En el caso de que existieran más componentes en el material ($A_mB_n \dots D_p$), se aplicaría una extensión de la (fórmula 9).

$$[\varepsilon_0]_A^{AB \dots D} = m \left[\frac{K_A \varepsilon^A(E_0)}{\cos \theta_1} + \frac{\varepsilon^A(K_A E_0)}{\cos \theta_2} \right] + n \left[\frac{K_A \varepsilon^B(E_0)}{\cos \theta_1} + \frac{\varepsilon^B(K_A E_0)}{\cos \theta_2} \right] + K + p \left[\frac{K_A \varepsilon^D(E_0)}{\cos \theta_1} + \frac{\varepsilon^D(K_A E_0)}{\cos \theta_2} \right] \quad (\text{fórmula 14})$$

Bibliografía

J.R. Bird, J.S. Williams (eds). Ion Beams for Materials Analysis. Academic Press (1989) London.

J.A. Leavitt, L.C. McIntyre Jr., M.R. Weller. Handbook of Modern Ion Beam Material Analysis. Chapter 4: Backscattering spectrometry. Material Research Society (1995) Pittsburg.

Chu, Wei-Kan. Backscattering spectrometry. New York Academic Press (1978) New York.

Parte I, 3. Técnica Ionoluminiscencia

3. Ionoluminiscencia

3.1. Fundamentos de la técnica

3.1.a. Introducción

La Ionoluminiscencia (IL) se define como un fenómeno no térmico de emisión de radiación electromagnética por parte de un material previamente excitado mediante partículas o iones acelerados a alta energía, en el orden de los MeV; esto es, luminiscencia inducida por bombardeo con haces de partículas o iones acelerados.

El material luminiscente absorbe una energía proveniente del haz de partículas o iones, que permite la excitación de sus estados electrónicos; la relajación ocurre, entre otros procesos, a través de la emisión de luz desde dichos estados excitados hasta otros de menor energía, de manera que la radiación electromagnética emitida es característica de los niveles de electrónicos propios de dicho material.

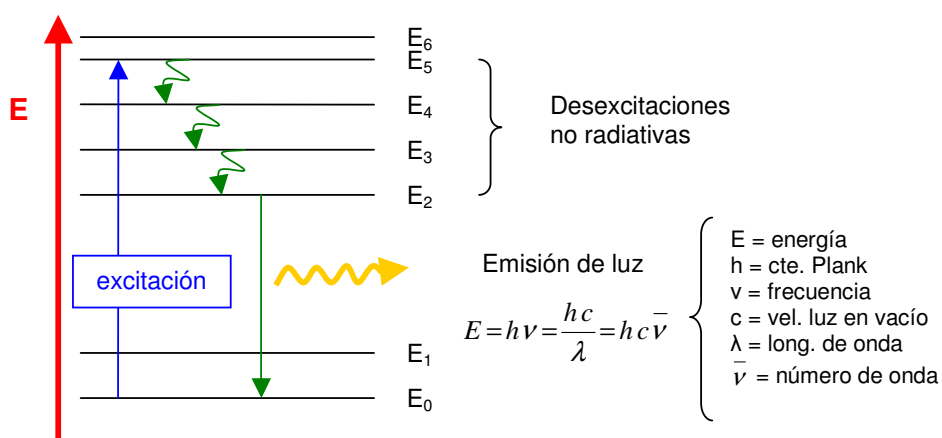


Figura 1. Esquema de excitación y desexcitación de un sistema.

La IL se emplea en este sentido para caracterización de defectos en materiales a través de sus espectros de emisión de luz que actúan a modo de huella dactilar de su estructura y composición.

En general, mientras no se produzcan efectos tales como la modificación de la red cristalina del material irradiado, las propiedades luminiscentes de éste no dependen de la fuente de excitación ¹, lo que implica que los mismos fundamentos resultan válidos para todos los tipos de luminiscencia, incluida la IL. Así por ejemplo, si un haz de radiación electromagnética es capaz de excitar los niveles de energía apropiados, es posible observar un espectro semejante al que se originaría con un haz de partículas aceleradas que hiciera otro tanto.

Ello permite el uso de bases de datos de otras técnicas más establecidas de luminiscencia (p.e. Catodoluminiscencia) como apoyo para la identificación de defectos en materiales haciendo uso de la IL ².

Existen otros métodos de desexcitación además de la emisión de luz. Un sistema que absorbe una energía puede emitir luz a través por ejemplo de una impureza (activador), pero también puede desexcitarse sin esa emisión (desexcitación no radiativa) restando por lo tanto eficiencia a la luminiscencia del material; y puede tener lugar además una transferencia de energía entre distintos centros luminiscentes, de tal manera que un centro luminiscente se excite y en lugar de emitir luz como haría un activador, la ceda a otro centro luminiscente, que sea el que emita. En este caso, el activador pasa a ser el segundo centro y el primero se conoce como co-activador.

i. Características generales de la IL

Las mayores diferencias entre la IL y otros tipos de luminiscencia, se derivan de la energía y características de la fuente de excitación[†], que hacen que ésta técnica

[†] En el trabajo desarrollado para esta tesis se ha tratado con protones acelerados a 1.9 MeV

resulte ventajosa frente a otras en su aplicación dentro del ámbito de la arqueometría y la ciencia de materiales.

Mientras la energía de un haz de protones típicamente empleado en IL está en el rango de los MeV; la Fotoluminiscencia (PL) por ejemplo, utiliza fuentes de excitación de tres a seis órdenes de magnitud inferior (eV- keV). El uso de una mayor energía permite asegurar la excitación de todos los centros radiativos del material bajo estudio, cosa no siempre posible en PL ³, y ofrece la posibilidad de estudiar fenómenos de absorción y/o emisión de niveles de mayor energía. Todavía no existe mucho trabajo desarrollado en esta dirección, que sin embargo ayudará en un futuro a una mejor comprensión de los mecanismos de interacción radiación-materia.

Técnica	Fuente de excitación	Energía
Catodoluminiscencia	Electrones	keV
Quimioluminiscencia	Reacción química (40-70 Kcal/mol)	eV (1mol)
Electroluminiscencia	Voltaje	100 V
Fotoluminiscencia	Radiación electromagnética (UV-vis)	eV - keV
Radioluminiscencia	Rayos-X (entre otras radiaciones ionizantes)	keV
Termoluminiscencia	Radiación, Temperatura	
Ionoluminiscencia	Partículas aceleradas	MeV

Tabla 1. Algunas técnicas de Luminiscencia.

La naturaleza de la radiación empleada para la excitación de la muestra, también resulta importante en la luminiscencia en lo que a la capacidad de penetración y el volumen de excitación del material luminiscente se refiere.

Así, un haz de electrones empleado en Catodoluminiscencia (CL) es capaz de de excitar un volumen en forma de pera en el material debido a la frecuente dispersión que sufren estas partículas, mientras que los iones con energías de

MeV, sólo sufren esta dispersión en la primera fase y el haz mantiene aproximadamente la misma energía para una determinada profundidad dentro del material, lo que implica que luminiscencia será excitada de forma más homogénea.

La CL presenta una serie de inconveniencias debido también a la dispersión de los electrones en lo referente a su limitada resolución espacial y a la menor relación señal-ruido de su señal. Ésta última se relaciona con la energía depositada por unidad de área en las capas de la matriz, que en IL resulta mayor.

Por otra parte, debido a la mayor energía del haz de protones y relacionado con su menor dispersión, el grado de penetración del mismo resultará mayor¹, sobre la decena de micrómetros hacia el interior para un material transparente, frente a unos pocos micrómetros en CL, por lo que frente a ésta se considera una técnica que obtiene información de la matriz de los materiales y no sólo de su superficie^{2, 3, 4}.

La IL permite además realizar medidas en condiciones de presión y temperatura atmosféricas, lo que la diferencia de otras técnicas que requieren someter las muestras a condiciones de vacío, y que implica la no-toma de muestra.

Entre las desventajas, se encuentran las típicas derivadas de un mal control de las condiciones de medida. Una intensidad elevada en el haz de iones, así como un tiempo de irradiación largo, implicará la creación de defectos en la estructura del material bajo análisis así como una mayor implantación de iones en la matriz. El calentamiento del mismo por la acción prolongada del haz sobre éste podrá dar lugar a cambios de fase o pérdida de la cristalinidad.

Llevada a cabo en condiciones adecuadas sin embargo, resulta una técnica no invasiva no destructiva (no se observan cambios en la muestra irradiada con una lupa binocular), y de rápida y fácil aplicación. Cada medida supone situar el

objeto de estudio sobre un soporte, irradiarlo por unos segundos y capturar su espectro de emisión, que permite caracterizar el material.

La radiación que emite un material determinado, se relaciona con múltiples procesos de desexcitación que tienen lugar en el mismo tras ser sometido a irradiación, tales como fenómenos de ionización, recombinación, transiciones desde estados localizados o deslocalizados, o reacciones de transferencia de carga, todos ellos característicos de dicho material.

En general, se distinguen dos tipos de luminiscencia de acuerdo a la procedencia de la emisión. Así, la luminiscencia extrínseca se relaciona con la presencia de impurezas (típicamente metales de transición de la serie “d” y tierras raras) mientras que la intrínseca se relaciona con defectos estructurales de la red cristalina.

En lo relativo a la luminiscencia extrínseca, los elementos responsables del fenómeno de emisión, se suelen clasificar también en función al papel que juegan en el proceso como activadores, co-activadores o supresores de la luminiscencia. La clasificación más interesante sobreviene sin embargo de las propiedades relacionadas con los electrones de valencia del átomo emisor.

Los metales de transición de la serie “d”, interaccionan fuertemente con el campo cristalino de la matriz en la que se encuentran, de tal manera que sus orbitales “d” se desdoblan en energía. Las emisiones de estos átomos o iones, se corresponden con transiciones d-d, en principio prohibidas por las Reglas de Selección que sin embargo tienden a relajarse a través de diferentes mecanismos dentro de los sólidos[†].

Como resultado de la interacción del metal con sus alrededores, la longitud de onda de emisión puede variar ampliamente en el espectro, así como la anchura de la banda, dependiendo del desdoblamiento que induzca la matriz que lo alberga¹.

[†] Ver siguiente punto 3.1.b

En el caso de las tierras raras, la emisión de luz se debe a la desexcitación de los orbitales “4f”, que apenas interaccionan con el campo cristalino, por estar parcialmente apantallados por los orbitales “5s” y “5p”. Las señales tienden a ser por ello menos anchas y la longitud de onda de emisión no varía tanto. En este sentido, la luminiscencia resulta mucho menos sensible en lo relativo a la matriz^{1,5}.

La luminiscencia intrínseca, se relaciona con propiedades propias de la red cristalina o defectos de tipo estructural. Esta luminiscencia, resulta más sensible a la modificación del haz de irradiación que la extrínseca. La emisión de IL de defectos intrínsecos en ocasiones aumenta inicialmente en un cristal “fresco”; tras alcanzar un máximo, la intensidad de emisión disminuye o se estabiliza sufriendo eventualmente un proceso de amorfización⁶.

3.1.b. Aspectos particulares de la Ionoluminiscencia

i. Longitud de onda de emisión

En el visible, los diferentes colores que percibe el ojo de una persona, se relaciona con un intervalo de longitudes de onda, frecuencias o energías, tal y como se indica en la (tabla 1)⁷. Por este motivo se habla en general de emisiones en el rojo, en el azul, etc.







		λ (nm)	ν (Hz) $\times 10^{14}$	E (eV)
	violeta	390 – 455	7,69 – 6,59	3,18 – 2,73
	azul	455 – 492	6,59 – 6,10	2,73 – 2,52
	verde	492 – 577	6,10 – 5,20	2,52 – 2,15
	amarillo	577 – 597	5,20 – 5,03	2,15 – 2,08
	naranja	597 – 622	5,03 – 4,82	2,08 – 1,99
	rojo	622 – 780	4,82 – 3,84	1,99 – 1,59

Tabla 1. Relación entre color observado, longitud de onda, frecuencia y energía de la radiación.

La longitud de onda de emisión depende sólo de los estados electrónicos involucrados en la desexcitación radiativa[†]. Es por esto que los fenómenos luminiscentes permiten caracterizar defectos en materiales a través del registro sus emisiones.

Si los niveles electrónicos del átomo o conjunto de átomos responsables de la emisión se ven afectados por el campo del cristal en el que se encuentran, entonces la longitud de onda de la señal luminiscente variará, y será posible identificar el defecto en el material bajo estudio. Ello ocurre fundamentalmente en metales de transición de la serie “d”.

De acuerdo con la Teoría del Campo Cristalino, el desdoblamiento de los orbitales (Δ_t Δ_o), las transiciones entre niveles electrónicos y por lo tanto las longitudes de onda de emisión se verán afectadas por los siguientes factores:

- La naturaleza de los ligandos del elemento emisor: Para un mismo número de átomos (o moléculas) y una idéntica simetría del poliedro de coordinación, existen ligandos con mayor capacidad de desdoblar el campo cristalino del elemento emisor que otros. La Teoría del Campo

[†] Ver Fig.1 en punto 3.1.a.

Cristalino no explica bien este punto por no considerar más que interacciones electrostáticas.

- El número de ligandos y su distribución espacial: Según el número de átomos vecinos que conforman la esfera de coordinación del emisor y de su distribución espacial, se ocasionarán distintos desdoblamientos (o desdoblamientos de distinta magnitud) en los orbitales “d” del ión considerado, lo que se traduce en distintas posiciones de su longitud de onda de emisión en el espectro. A mayor número de ligandos, la longitud de onda de emisión resultará mayor.
- El carácter del enlace entre el ión emisor y los átomos de su esfera de coordinación: Cuanto más covalente sea el enlace, menor será la interacción coulombiana entre los electrones de las capas externas que formarán orbitales moleculares. Dado que la diferencia de energía entre los niveles implicados en la transición viene determinada por la interacción entre los electrones y ésta es menor cuanto más covalente es el enlace, la emisión caerá cada vez a energías menores (mayor longitud de onda) ⁷.

Otro aspecto a considerar es que en redes covalentes, no existirán emisiones debidas a transferencia de carga de un átomo a otro.

- La longitud de onda de emisión también se relaciona con la distancia de enlace. A mayor distancia de enlace entre el átomo emisor y sus vecinos inmediatos, la longitud de onda de emisión resulta menor.
- La naturaleza y valencia de los iones emisores: Un estado de oxidación mayor, hará que las bandas aparezcan a longitudes de onda mayores. Experimentos de IL en plagioclasas⁸ han permitido identificar dos especies de Hierro: Fe^{2+} (a menor longitud de onda) y Fe^{3+} (a mayor longitud de onda).

Dado que la detección de luz aporta información acerca de las transiciones de las capas electrónicas externas de los átomos, y que éstas son distintas para las distintas valencias de un mismo átomo, es posible identificar los estados químicos de los átomos incluso cuando se dan juntos en el mismo material. Esto constituye una de las grandes ventajas de la IL frente a otras técnicas IBA: Proporciona información acerca del estado de oxidación del elemento emisor ⁹, cosa que no hacen por ejemplo, PIXE o RBS.

Al margen de la Teoría del Campo Cristalino, existe también una relación entre la longitud de onda de emisión y a temperatura para un mismo material. A mayor temperatura, la señal se desplaza a menores longitudes de onda.

ii. Anchura de la señal ¹⁰

El hecho de que en lugar de ver una línea a una longitud de onda se observe una banda, se debe a que la transición depende de los niveles electrónicos, pero también de los vibracionales del átomo. Si la transición tenga lugar desde la posición de equilibrio R_0 ; es decir, cuando las vibraciones de la red no interfieren en la emisión de luz, se observan bandas estrechas en el espectro. Sin embargo si dicha transición ocurre desde posiciones $R < R_0$ o $R > R_0$, que hacen que la energía sea ligeramente mayor o menor al valor que tendría en el equilibrio por acoplamiento fonónico, existe una distribución alrededor de la longitud de onda de emisión que corresponde a la transición no fonónica R_0 .

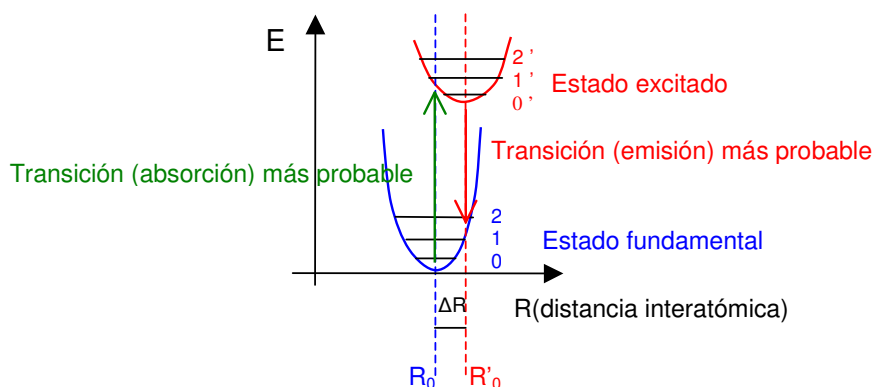


Figura 2. Diagrama de los estados electrónicos y vibracionales para un átomo.

Es decir, una señal será más estrecha o más ancha, dependiendo de cómo sea el sistema electrónico. Cuando $\Delta R=0$: $v=0 \rightarrow v'=0$; la banda resultante es muy estrecha porque no se excitan fonones en la misma, y muy ancha cuando los niveles involucrados en la transición electrónica no son muy similares entre sí.

La interacción del sistema emisor de luz con la red es por lo tanto fundamental en este aspecto, ya que si los orbitales del átomo emisor interaccionan fuertemente con la matriz, como ocurre con los orbitales “d” en el caso de los metales de transición, la interacción fonónica estará más presente que por ejemplo cuando se tengan tierras raras como emisor, cuyos orbitales “f” libres no interactúan de la misma manera con la red cristalina del material en el que se encuentran, por ser no-enlazantes, lo que implica que los átomos a su alrededor que generan el campo cristalino, no van a perturbar sus estados electrónicos, y al contrario de lo que ocurre con los metales de transición de la serie “d”, el nivel fundamental será similar al nivel excitado.

La temperatura influye en la anchura de la señal, al relacionarse con una mayor vibración de la red cristalina. A mayor temperatura, cabe esperar una mayor aportación vibracional por parte de la estructura, que produce un ensanchamiento

homogéneo de las bandas. En este sentido, una menor temperatura favorece la medida IL reduciendo significativamente la anchura del pico ^{2, 8}.

Existen también ensanchamientos no-homogéneos, que no tienen que ver con las vibraciones de la red. La luminiscencia en la superficie de un material, no es necesariamente igual a la luminiscencia que se origina en el interior del mismo, ya que el entorno cristalino varía de un punto a otro. Las energías son ligeramente distintas, lo que produce un ensanchamiento no homogéneo de la señal. Por otra parte, los defectos puntuales pueden contribuir también a este tipo de ensanchamiento. Esto sucede más en vidrios donde la simetría translacional no existe, que en cristales.

iii. La intensidad de la luminiscencia

La intensidad de una señal en un espectro luminiscente, depende en gran medida del sistema de recolección y análisis de la luz (fibras ópticas y espectrómetro) de que se disponga. Dejando a un lado este importante factor experimental, la intensidad depende también de otros agentes.

- Material: Existen materiales más luminiscentes que otros, debido a su composición, características estructurales e impurezas. El índice de refracción y las propiedades eléctricas de la matriz influyen en la probabilidad de que tenga lugar la emisión tal y como se expresa más adelante en la (fórmula 1) ⁷.
- Defectos estructurales: La intensidad con la que aparecen las señales debidas a algunos defectos muestran una evolución con el incremento en la dosis de irradiación, tal y como se ha descrito con las vacantes F y F⁺ del oxígeno en zafiro ¹¹. Es bastante habitual observar su decaimiento conforme aumenta el tiempo de irradiación ^{2, 12, 13, 14}. Otros defectos que den lugar a luminiscencia pueden ser creados mediante irradiación, *power deposition*, flujo iónico o implantación en el material ^{15, 16, 17, 18}. En

feldespatos, se ha probado que cuanto más se implanta, la señal más se recorre hacia longitudes de onda menores: La estructura se vuelve más amorfa y las distancias Fe-O varían ¹⁰. Esta relación entre longitud de onda de emisión y distancias de enlace existe también para otros sistemas ¹⁹.

La introducción de defectos estructurales supresores de la luminiscencia por efecto de la irradiación ha de ser considerada además. Estos defectos favorecen las desexcitaciones no radiativas, y se vuelven más importantes conforme el daño a la red crece, de tal manera que la señal luminiscente disminuye en intensidad ².

- Impurezas: Generalmente para concentraciones mayores de una impureza que actúe activando la luminiscencia, se esperará una mayor intensidad para la señal que origine en el espectro. Existe la posibilidad de que llegada una cierta concentración de impureza, la señal no aumente más de intensidad, llegando a auto-anularse.

Otras impurezas actúan como supresoras de la luminiscencia sin necesidad de alcanzar una concentración determinada. Cuando uno de estos supresores está presente en una matriz, la luminiscencia del activador puede reducirse considerablemente e incluso desaparecer ¹. Es el caso del Fe^{2+} en *Lybian Desert Glass* (SiO_2) ²⁰ o en carbonatos, donde también el Pb^{2+} actuó como supresor ¹⁹. Otros quenchers típicos pueden ser Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} ¹.

- Cuando el acoplamiento con los modos vibracionales es efectivo, la banda que se obtiene es ancha y la información decrece rápidamente con el tiempo. En este caso la línea resultante de la transición que no excita fonones prácticamente desaparece.
- IÓN empleado para la excitación: El empleo de un haz de partículas u otro como fuente de excitación, influye en la intensidad que muestra la señal tal

y como consta en estudios sobre el zafiro con haz de protones y de H_2^+ . También la energía del ión puede alterar la intensidad de la señal de luminiscencia ¹⁰.

- Intensidad de corriente: En principio, es posible obtener señales más intensas cuando la energía del haz es suficiente para la excitación del sistema, aplicando intensidades de corriente altas. Sin embargo, ello puede llevar al calentamiento del sistema y pérdida de cristalinidad.

La probabilidad de que tenga lugar una emisión inducida P_{fi} desde un nivel final “f” hasta otro inicial “i”, es igual a la probabilidad de absorción P_{if} , y se describe de acuerdo con la siguiente ecuación ⁷:

$$P_{if} = P_{fi} = \frac{\pi}{3n\epsilon_0 c_0 \eta^2} I |\mu_{fi}|^2 \delta(\Delta\omega) \quad (\text{fórmula 1})$$

Donde I es la intensidad de corriente del haz que excita la muestra, ϵ_0 es la permeabilidad en vacío, $\delta(\Delta\omega) = \delta(\omega - \omega_0)$ indica que la transición sólo es posible a la frecuencia adecuada (cuando $\omega = \omega_0$) y n (índice de refracción del medio) y μ_{fi} (elemento de matriz el momento dipolar eléctrico) son características del material bajo estudio.

También se puede dar una evolución en la intensidad o longitud de onda de la señal con la dosis de irradiación puesto que el haz de partículas puede variar el estado de oxidación del átomo emisor o incluso en los casos más drásticos, cambiar el ión presente en la red ¹⁰.

- Temperatura: La intensidad de la emisión disminuye con un aumento en la temperatura en principio por efectos de liberación de trampas tal y como puede suceder en TL, más tarde por un cambio de fase o una pérdida de cristalinidad del material, que puede finalmente volverse amorfo por

efecto del calor. En este sentido, se recomienda el trabajo a baja temperatura^{2,8} siendo mejor no trabajar en vacío.

Además de lo mencionado, hay que tener en cuenta que existen Reglas de Selección que rigen las transiciones para las emisiones provenientes de impurezas y que al hacer más o menos probable una transición, influyen para que la señal se vea más o menos intensa.

iv. Reglas de selección¹⁰

Las reglas de selección que rigen las transiciones en las técnicas luminiscentes se refieren al número cuántico de spin y a la simetría de los orbitales involucrados en las mismas. Para que una transición sea permitida han de cumplirse ambas.

- Regla de Selección de Spin: $\Delta S \neq 0$

Para que una transición sea permitida, el spin de los orbitales no debe de cambiar durante la transición electrónica. O lo que es lo mismo; el número de electrones desapareados debe de permanecer constante cuando tenga lugar la transición electrónica.

- Regla de Laporte: $g \rightarrow u$; $u \rightarrow g$

Son transiciones permitidas aquellas en las que tiene lugar un cambio en la simetría de gerade a ungerade o al contrario.

Entre los orbitales “f” a través de los cuales se da la luminiscencia en las tierras raras, se encuentran tanto de simetría gerade y también ungerade, por lo que existen transiciones permitidas.

Para los orbitales “d”, las transiciones pueden ser permitidas o no dependiendo de la simetría espacial del poliedro de coordinación.

Cuando se tiene un tetraedro, los términos gerade y ungerade no se aplican a los orbitales “d” atómicos, pero sí a los orbitales moleculares. Los orbitales atómicos “d” que pertenecen al grupo e, forman orbitales moleculares gerade, mientras que los que pertenecen al grupo t_2 originan tanto gerade como ungerade. Debido a esta proporción de ungerade, la transición es permitida.

En disposición octaédrica de los ligandos, se forma centro de simetría. Los orbitales “d” resultan todos son gerade y la transición es prohibida. Sin embargo, existen mecanismos de relajación tales como acoplamiento spin-orbital o vibración-electrón, o distorsiones en la simetría que permiten salvar esta regla, sobre todo cuando se trata de materiales sólidos, que hacen permitida la transición.

En el caso de los orbitales “d”, cuando la simetría es octaédrica, las vibraciones asimétricas del octaedro, distorsionan momentáneamente el poliedro de coordinación de manera que el centro de simetría deja de existir por instantes y la transición se vuelve permitida.

3.2. Aplicaciones

La IL normalmente se aplica a la caracterización de materiales de origen sintético y de composición conocida como el diamante CVD^{3, 4, 21, 22, 23, 24}, c-BN^{3, 25}, Al₂O₃^{11, 26, 27}, espinela²⁶, LiF^{15, 28}, materiales de base silícea^{21, 12, 16, 29}, semiconductores y diodos^{22, 30} entre otros.

En minerales (de origen natural) han sido realizados pocos estudios^{6, 11, 31, 32, 33} y en la mayor parte de los casos aparecen como complemento en trabajos realizados sobre sintéticos.

En cualquier caso, se apunta frecuentemente a la combinación de IL con técnicas tales como PIXE para la caracterización de materiales. Existe únicamente un trabajo enfocado a la caracterización de materiales minerales en el ámbito de la arqueometría haciendo uso de IL³⁴.

Bibliografia

1. K.G. Malmqvist et al. NIM-B 109/110 (1996) 227-233.
2. A.A. Bettiol et al. NIM-B 85 (1994) 775-779.
3. C. Manfredotti et al. Diamond & Rel. Mat. 10 (2001) 568-573.
4. C. Manfredotti et al. Diamond & Rel. Mat 7 (1998) 742-747.
5. C. Yang et al. NIM-B 77 (1993) 188-194.
6. C. Yang et al. NIM-B 130 (1997) 746-750.
7. J. García Solé, L. Bausá, D. Jaque. An introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids. Wiley & Sons (2005) Chichester.
8. Y. Sha et al. NIM-B 189 (2002) 408-411.
9. D. Spemann et al. NIM-B 161/163 (2000) 869-871.
10. G. Blasse, B.C. Grabmaier. Luminescent Materials. Springer Verlag (1994) Berlin.
11. R.J. Brooks et al. NIM-B 190 (2002) 136-140.
12. S.R. Bhattachayya et al. Appl. Surf. Sci. 150 (1999) 107-114.
13. F.D. McDaniel et al. NIM-B 190 (2002) 1-10.
14. T. Mohanty et al. NIM 212 (2003) 179-183.
15. V.A. Skuratov et al. Radiat. Phys. Chem. 50(2) (1997) 183-188.
16. J. Žuk et al. Jour. of Lum. 80 (1999) 187-192.
17. K. Moritani et al. Jour. of Materials 326 (2004) 106-113.
18. E.M. Yoshimura, NIM-B 250 (2006) 337-341.
19. T. Calderón et al. Radiat. Meas. 26 (1996) 719.
20. C. Cipriani et al. NIM-B 170 (2000) 187-192.
21. D.N. Jamieson. NIM-B 130 (1997) 706-716.
22. D.N. Jamieson. NIM-B 136/138 (1998) 1-13.
23. E. Vittone et al. NIM- B 181 (2001) 134-139.
24. A.A. Bettiol et al. NIM-B 181 (2001) 225-230.
25. E.J. Teo et al. NIM 120 (2003) 501-506.
26. A.A. Bettiol et al. NIM-B 130 (1997) 734-739.
27. R.J. Brooks et al. NIM-B 190 (2002) 709-713.
28. V.A. Skuratov et al. NIM-B 191 (2002) 709-713.
29. S.I. Kononenko et al. NIM-B (2006) In press.
30. C. Yang et al. NIM-B 158 (1999) 481-486.
31. D. Spemann et al. NIM-B 161/163 (2000) 429-433.
32. A. Lo Giudice et al. NIM-B 210 (2003) 429-433.
33. O. Enguita et al. NIM-B 219/220 (2004) 53-56.
34. M. Corazza et al. Archaeometry 43(4) (2001) 439.

Parte I, 4. Otras técnicas (XRF, SEM/EDS)

4. Otras técnicas: XRF y SEM/EDS

4.1. XRF (X-Ray Fluorescence)

La técnica de XRF (o *EDXRF Energy Dispersive X-Ray Fluorescence*), proporciona información acerca de la composición elemental de una muestra a través de los rayos-X característico que esta emite al ser excitada con un haz de fotones de alta energía (radiación-X).

Es una técnica que como PIXE, se basa en el fenómeno de fluorescencia de rayos-X. La diferencia principal entre ambas, estriba en el proyectil que se hace incidir en dicha muestra para que provocar la emisión. En XRF, se trata de un haz de rayos-X mientras que PIXE emplea haces de partículas aceleradas. Ello comporta ciertas diferencias en:

- Energía de excitación: Es mayor en PIXE (MeV) que en XRF (keV).

XRF generalmente sólo podrá excitar los elementos de la muestra que emitan rayos-X de energía menor o igual a la de los rayos-X que constituyan el haz de análisis. La energía del haz de análisis dependerá del elemento emisor (ánodo) que posea el tubo de rayos-X.

- Poder de penetración: Dado el mayor poder de penetración de la radiación-X frente a un haz de iones, proporcionará un análisis llegado hacia zonas más interiores de la muestra (100µm), mientras que PIXE se quedará más hacia la superficie (20-30µm).
- Tamaño del haz: El diámetro del haz en un equipo fijo, ronda 1cm en XRF. En PIXE, puede ser de un par de milímetros. (Existen sin embargo dispositivos que poseen diferentes diámetros de haz tanto para equipos de XRF como PIXE, así como microsondas).

- Dirección del haz: La radiación-X es isótropa, de manera que se pierden muchos rayos-X primarios (los que emite la fuente) por el uso de colimadores para su dirección, cosa que no ocurre en PIXE puesto que el haz de protones resulta anisótropo.
- Radiación Bremsstrahlung: En XRF es mayor que PIXE. Un protón posee una mayor masa y además está cargado positivamente, por lo que va a frenarse mucho más deprisa al interactuar con la muestra que la radiación-X, y por lo tanto va a generar menor radiación de frenado.
- Resolución en energía: La resolución en energías del espectro XRF suele ser peor que la de PIXE, sobretodo en dispositivos de XRF portátiles por el tipo de detector utilizado.
- Sensibilidad: Para la detección de elementos pesados en matrices ligeras, PIXE poseería un límite de detección de 0,1-1 ppm en el mejor de los casos, mientras que XRF se quedaría en 1-10ppm. Para otros tipos de muestra, por ejemplo mineralógica, las dos técnicas son equivalentes. En el caso de un alto contenido de elementos pesados (como análisis de metales), XRF resulta ser una técnica mejor que PIXE con límites de detección más bajos.

En arqueometría, la técnica de XRF (sobretodo en su versión portátil), tiene en general como objetivo el análisis previo de muestras que permita una primera valoración sobre si el material permite o merece un análisis más detallado en acelerador de partículas.

También se emplea para el estudio de metales por ser mejor su sensibilidad que la de PIXE en este tipo de materiales.

Una de las grandes ventajas de PIXE frente a XRF es que puede llevarse a cabo al mismo tiempo que otras técnicas de acelerador de partículas lo que implica la obtención de más información sobre el objeto bajo análisis.

4.2. SEM/EDS (*Scanning electron microscopy / Energy Dispersive X-ray Spectrometry*)

La microscopía electrónica de barrido (SEM), permite la obtención de imágenes magnificadas de una muestra con una elevada resolución. Combinada con EDS, proporciona las concentraciones elementales de las áreas observadas en la muestra.

Los microscopios electrónicos emplean haces de electrones para obtener imágenes de la muestra y como fuente de excitación para análisis químico.

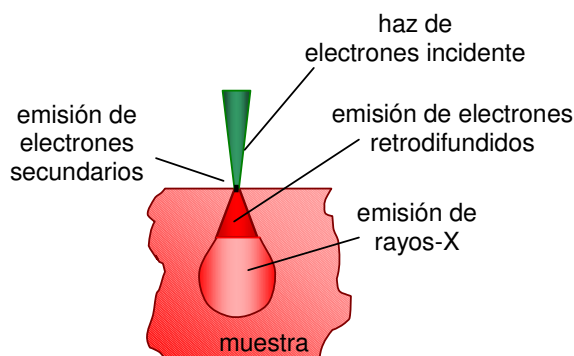


Figura 1. Fenómenos que tienen lugar bajo irradiación de electrones.

Las imágenes se obtienen a partir de la retrodispersión de un haz de electrones que barre la superficie de la muestra. La imagen así obtenida da una idea de su composición y topografía: En general, los elementos más pesados aparecen en la imagen en grises distintos que los elementos oscuros.

El análisis EDS proporciona las concentraciones elementales de la zona de la muestra barrida a partir de la radiación-X que induce el haz de electrones sobre la misma. Al igual que los iones acelerados en PIXE y los haces de rayos-X en XRF, los electrones son capaces también de inducir fenómenos de fluorescencia de rayos-X en la muestra.

Los análisis EDS y PIXE poseen no obstante ciertas diferencias:

- Energía de excitación: Es mayor en PIXE (MeV) que en SEM (keV). Los electrones del haz empleado para el análisis rondan los 20 – 600 keV.

Al igual que XRF, EDS sólo podrá excitar los elementos de la muestra que emitan rayos-X de energía menor o igual a la de los electrones que constituyan el haz de análisis.

- Poder de penetración: El alcance en profundidad de un haz de electrones es menor para los electrones (alrededor de 1 μm) que para los protones (20-30 μm) a 3 MeV. EDS es una técnica mucho más superficial.
- Tamaño del haz: El diámetro del haz de protones resulta mayor que el de los electrones, a pesar de que en los microscopios tiene lugar un fenómeno de *beam-spreading*.
- Radiación Bremsstrahlung: Para EDS la radiación de frenado es mayor que en PIXE, ya que la masa de los electrones es mucho mayor que la de los protones.
- Sensibilidad: La sensibilidad de un EDX es dos órdenes de magnitud menor que la de PIXE precisamente por el Bremsstrahlung.

Las técnicas de microscopía requieren que las muestras soporten vacío y que sean conductoras eléctricas para que no se cargue con los electrones que llegan del haz y la lectura de la imagen sea correcta. En algunos casos, las muestras se recubren precisamente para hacerlas más conductoras, lo que impide el análisis químico. Su tamaño es bastante limitado, implicando por lo general su extracción del objeto bajo análisis. Por estos motivos, SEM/EDS se descarta en principio como técnica no invasiva.

Entre sus ventajas está no obstante la posibilidad de obtener información acerca de la superficie de los materiales en áreas muy pequeñas y la asociación de esa imagen a un análisis químico elemental.

Bibliografía

P.A. Mandò, R.A. Meyers (ed.); Encyclopedia of Analytical Chemistry, pp. 12708-12740. John Wiley & Sons Inc. (2002) Chichester.

M. Matteini, A. Moles; Ciencia y Restauración. NEREA, Junta de Andalucía – Consejería de Cultura – IAPH. (2001) Guipúzcoa.

PARTE II: Los equipos de medida

- 1. Acelerador de partículas Tándem-Pelletron**
- 2. Otros equipos: XRF, SEM/EDS**

Parte II, 1. Acelerador de partículas

1. Acelerador de partículas Tandem-Pelletron 3MV

1.1. Introducción

El haz de protones en el orden de los MeV que se emplea para inducir el fenómeno de fluorescencia en la técnica PIXE, excitar la emisión de luz en Ionoluminiscencia, o medir en RBS, proviene de un acelerador de partículas.

Existe una gran variedad de aceleradores que emplean distintos principios para acelerar iones a alta energía. El primero, que surge en la década de 1920, recibe el nombre de Ciclotrón y emplea campos magnéticos con este fin, haciendo describir a las partículas trayectorias espirales.

Otro modelo conocido es el de Cockcroft-Walton en 1932, que consigue la aceleración a través de la aplicación de campos electrostáticos en una fase, o el Van de Graaf, que a partir de aceleraciones escalonadas alcanza potenciales superiores y cuya vertiente más moderna se encuentra en los aceleradores Tándem, en los que existen dos etapas de aceleración y se alcanzan desde 1MV a 25MV.

1.2. Acelerador Pelletron-Tándem (IFUNAM)

1.2.a. El acelerador

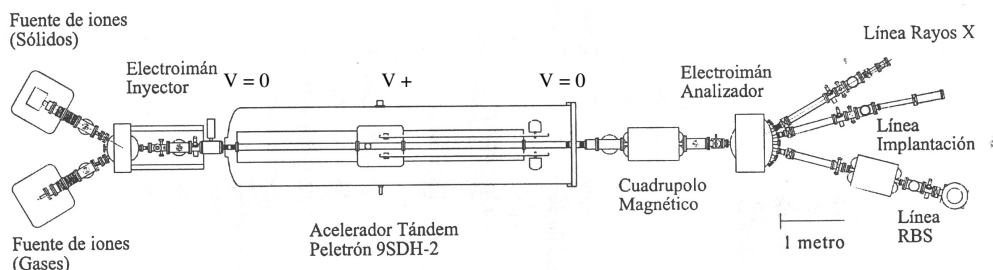


Figura 1. Esquema del acelerador Tandem-Pelletron del IFUNAM (Dr. Marcelo Lugo).

El acelerador en el que se han llevado a cabo las medidas para esta tesis es un Tándem Pelletron modelo 9SDH-2 de la *National Electrostatic Corporation (NEC)*, que lleva en funcionamiento desde 1995, y que opera a un potencial máximo de trabajo aproximado de 3MV. (Figura 1)

Los aceleradores Tándem son de tipo electrostático. El tanque acelerador, consta de una terminal de alta energía en la mitad de su longitud, hacia donde se dirigen iones negativos inyectados desde la fuente. La aceleración de los mismos se obtiene debido a la existencia de una diferencia de potencial entre la zona de ingreso de los iones (potencia cero) y el terminal (potencial positivo).

Los iones negativos producidos por una de las dos fuentes son pre-acelerados mediante la aplicación de un campo eléctrico, y desviados a través de un campo magnético en el electroimán inyector, para ser introducidas en el tanque acelerador.

El acelerador del IFUNAM cuenta con dos fuentes externas de iones; la “Alphatross”, y la SNICS (*Source of Negative Ions by Cesium Sputtering*), ambas a 30° con respecto al eje del acelerador.

La Alphatross es una fuente de iones gaseosos que ioniza gases haciendo uso de radiofrecuencia. La SNICS es una fuente de iones sólidos, que ioniza cátodos sólidos a través de gases de cesio. La fuente utilizada para los experimentos de este trabajo fue la SNICS, que produce directamente iones negativos; H^- , que son inyectados por un potencial de 50 kV.

Una vez en el tanque, los iones son acelerados al ir atravesando una serie de platos equipotenciales que poseen voltajes positivos crecientes, hasta alcanzar en la zona media del tanque la terminal donde alcanzan su potencial máximo.

Los platos equipotenciales son en realidad anillos conductores separados por anillos aislantes que permiten mantener el campo eléctrico constante. El sistema de carga de estos anillos, consta de cadenas formadas por eslabones de cilindros metálicos unidos por un material aislante que se cargan por inducción. Esto es característico del Pelletron, y lo diferencia de un Van de Graaf, donde el transporte de carga se lleva a cabo a través de una correa móvil aislante. Las cadenas del Pelletron, le proporcionan un transporte de carga más eficiente que el que tiene un Van de Graaf.

Un acelerador Tándem, como también un Van de Graaf, posee además un electrodo ionizador que inyecta la carga para que los campos eléctricos se mantengan en los platos equipotenciales y un electrodo “corona”, o ionizador colector, que extrae corriente para el control del voltaje en la terminal.

El tubo acelerador se encuentra presurizado con gas SF_6 , que actúa como material dieléctrico para evitar las descargas, y blindado con paredes de Plomo para que las radiaciones en su entorno sean mínimas.

Cuando se alcanza la terminal de alta energía, los iones negativos sufren un proceso de *stripping* y son despojados de su carga negativa. El proceso de *stripping* de los electrones se lleva a cabo haciendo pasar los iones negativos a través de un gas o láminas delgadas de carbón. En el caso del Pelletron del IFUNAM, se emplea gas nitrógeno que re-circula mediante una bomba turbomolecular.

Como partículas positivas los iones introducidos en el tanque resultan entonces repelidos por el terminal atravesando una serie de platos también equipotenciales decrecientes en voltaje hacia la salida (potencial cero). La energía de los iones acelerados es $E = (n+1) e V$, de manera que si lo que se aceleran son protones (inyectando iones H^+), y el voltaje de la terminal es 3MV, lo que se obtiene es un haz de 3 MeV.

Una vez en ese punto se tiene un haz de partículas acelerado, que es enfocado mediante la aplicación de campos magnéticos en los cuadrupolos, y dirigido hacia las distintas líneas de análisis mediante un electroimán (electroimán analizador).

1.2.b. La línea del haz externo

La línea de análisis de haz externo del Pelletron (figura 2) posee una cámara de análisis (cámara de RBS) y salida posterior a la atmósfera. El material del que está construida es acero inoxidable excepto por los colimadores presentes a lo largo de la misma que son de tantalio y la zona de la nariz, de aluminio.

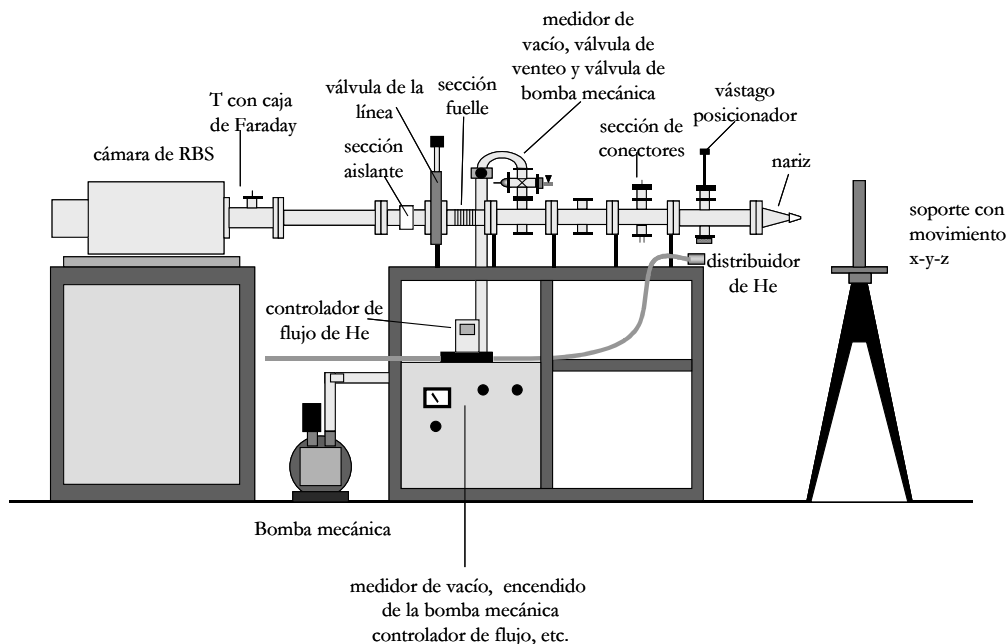


Figura 2. Línea del haz externo del Pelletron IFUNAM (Dr. Jose Luis Ruvalcaba)

La salida del haz (nariz) posee una ventana que puede ser de Aluminio o Kapton de 8 μm de espesor en ambos casos. Para la colocar la muestra frente al haz externo se emplea un soporte que permite mover la misma en las tres direcciones del espacio.

La distancia desde la ventana de la nariz hasta el haz es de 1,4 cm y se controla mediante un sistema de dos láseres que coinciden en el punto de irradiación. El punto de irradiación puede observarse a través de una micro-cámara a color que cuenta con microscopio 45X acoplado para ver la imagen con detalle a través de un monitor.

1.2.c. Los detectores de la línea del haz externo

Al la salida de la línea de haz externo existen tres detectores, uno de Silicio (Si(Peltier)) que permite detectar rayos-X de baja energía, otro de Germanio

(LEGe) que detecta rayos-X de alta energía y rayos- γ , y un tercero de iones retrodispersados para RBS.

La cámara de análisis posee distintas entradas a las que es posible también acoplar detectores, tal y como se hace para las medidas de Ionoluminiscencia, donde se coloca un espectrómetro a través de un sistema de fibras ópticas para captar las emisiones de luz provenientes de la muestra.

Detector	Si(Peltier)	LEGe	Partículas
Marca	AmpTek	Canberra	Ortec
Modelo	XR-100CR	GL0055P	RSeries
Cristal	Silicio	Germanio	Silicio
Área activa del cristal	5 mm ²	50 mm ²	50mm ²
Espesor del cristal	500 μ m	5 mm	100-500 μ m (espesor activo)
Ventana de entrada	Berilio (Be); 12.5 μ m de espesor	---	Silicio (Si) 2300 Å
Rango de detección	R-X 1-90 keV	R-X, R- γ 2keV-1MeV	Protones 1<keV<?
Resolución	158 eV (Fe ⁵⁵ a 5.9 keV)	155 eV (Fe ⁵⁵ a 5.9 KeV)	15 keV (Partículas alfa)
Enfriamiento	Termoeléctrico	Criostato a vacío (N ₂ líquido)	Termoeléctrico
Uso	PIXE	PIXE, PIGE	RBS

Tabla 1. Características de los detectores de la línea externa del acelerador Pelletron IFUNAM.

Detector	Espectrómetro
Marca	Ocean Optics
Modelo	USB2000
Rejilla de difracción	H3
Slit de entrada	25 μ m
Eficiencia máxima	300-800nm (UV-vis)
Sistema de detección	CCD + filtro UV
Uso	IL

Tabla 2. Características del detector acoplado a la cámara de análisis (IFUNAM).

i. Detectores de rayos-X

Los detectores de rayos-X típicos Si(Li) y Germanio, constan de un pequeño cristal semiconductor P-I-N de dichos elementos en cuyos extremos existen sendas láminas de oro que actúan como electrodos. A través de ellas se aplica una diferencia de potencial.

Cuando un fotón de rayos-X llega al cristal, provoca la emisión de un electrón en el litio. Debido a la diferencia de potencial existente, el electrón es conducido hacia el electrodo de oro, y se registra la señal.

El detector de Silicio, se optimiza para la detección de rayos-X de elementos ligeros (máximo 15 keV), e incluye por ello una ventana de berilio lo más delgada posible para que los rayos-X poco energéticos puedan atravesarla. Generalmente detecta elementos de número atómico mayor que el sodio ($Z=11$), incluido.

Para ello se hace fluir además un haz de helio delante del mismo; así los rayos-X no resultan tan absorbidos como serían en el aire y se impide el calentamiento de la muestra por parte del haz proveniente del acelerador. Un controlador de flujo para este gas asegura la reproducibilidad de las condiciones de detección para las medidas.

El detector de Si(Peltier) se comporta de manera semejante a un Si(Li); lo que varía es su sistema de enfriamiento (Peltier).

El detector de Germanio se emplea para la detección de rayos-X de elementos pesados (generalmente de 5 a 40 keV) y puede servir también para la detección de rayos- γ (de hasta 3MeV).

El *gap* energético entre las bandas de valencia y conducción de este semiconductor es menor que para un detector de Silicio, lo que proporciona una pequeña ventaja frente a éstos en lo relativo a resolución, ya que un rayo-X que

llegue al germanio generará más cargas en el cristal que uno de silicio. Sin embargo generan muchos más picos de escape por lo que el espectro puede resultar más complicado de interpretar.

Los detectores de Germanio mantienen el 100% de su eficiencia intrínseca más allá de los 25 KeV, a diferencia de los Si(Li), cuya eficiencia disminuye a partir de este valor. Por este motivo, resultan adecuados para la detección de rayos Gamma, a través de interacciones tipo Compton.

Para evitar que registren elementos ligeros, se implementa el espesor de la ventana de entrada con una serie de absorbedores, de modo que se aumenta la sensibilidad en la detección de los elementos traza (pesados).

Estos absorbedores pueden estar hechos de distintos materiales. En general todos ellos eliminan la radiación-X de baja energía y reducen el fondo de radiación continua también de baja energía. Afectan también a la intensidad de los rayos-X de alta energía, disminuyéndola un poco, pero su uso suele ser conveniente. Existen básicamente tres tipos:

- No selectivos: Están formados por elementos ligeros, cuyo coeficiente de atenuación másico tiene su borde de absorción a muy baja energía. Los elementos ligeros son mucho más atenuados que los pesados.
- Selectivos: Se emplean para atenuar los rayos-X de un elemento Z específico. El material ha de tener un coeficiente de atenuación másico cuyo borde de absorción quede a una energía ligeramente inferior a la energía de los rayos-X que se pretenden atenuar, típicamente, el material será del elemento $Z - 2$.
- *Funny Filters*: Sirven para disminuir la detección de los elementos de bajo número atómico, sin atenuarlos totalmente, a la vez que aumentar la sensibilidad de los elementos de mayor Z. Este tipo de filtros poseen un

orificio en el material que actúa como absorbedor. Se emplean cuando se dispone sólo de un detector.

ii. Detector de partículas

El detector de partículas retro-dispersadas empleado en RBS consta de un cristal de silicio semiconductor P-I-N a cuyos lados se sitúan dos electrodos; uno de ellos de oro y el otro de aluminio. Cuando la partícula llega al material crea un par electrón-hueco y se registra la señal de la misma manera que en los detectores de rayos-X del punto anterior.

iii. Espectrómetro

El espectrómetro de Ocean Optics USB2000 empleado para registrar la señal de IL consiste de una *slit* de entrada de 25 μm por donde se recoge la luz que llega a través de una fibra óptica SMA905 1mm de Ocean Optics. La luz una vez en el interior es reflejada por un espejo esférico y difractada en una rejilla de difracción fija H3 hacia otro espejo esférico que la conduce a un detector de tipo CCD.

El espectrómetro viene configurado para obtener una máxima eficiencia en la región del UV-visible.

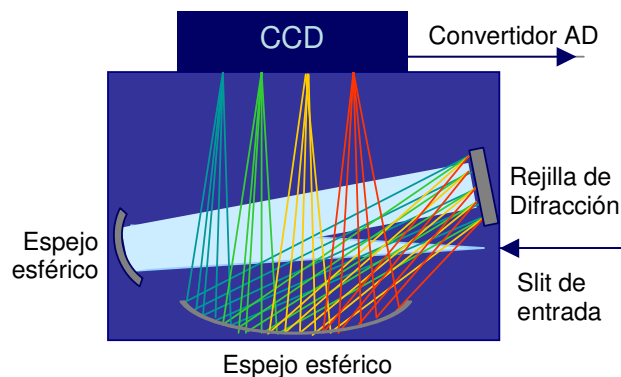


Figura 3. Esquema de un espectrómetro Ocean Optics USB2000

Bibliografía

B.M. Monroy Peláez, Caracterización y aplicación de un dispositivo de haz externo para análisis mediante PIXE, Tesis de licenciatura, IFUNAM.(2002) México. (No publicada)

Parte II, 2. Otros equipos

2. Otros equipos

2.1. Equipo portátil de Fluorescencia de rayos-X (XRF)

El equipo portátil de Fluorescencia de rayos-X del IFUNAM fue desarrollado por la Maestra en Ciencias Flora Picazo y el Dr. Jose Luis Ruvalcaba.

Consta de un tubo de rayos-X con cátodo de Molibdeno de 75W, un detector CZT (Cadmium Zinc Telluride) Amptek de 220 eV de resolución a 5,4 keV. El diámetro del haz es de 1,5 mm. La electrónica de la fuente de poder del amplificador corresponde a un sistema ROVER también de Amptek.

La distancia de la salida del colimador de plomo a la superficie de la pieza, así como de la superficie de la pieza al detector es de 1 cm. La geometría de irradiación es de 45° con respecto a la normal para la incidencia y detección de los rayos-X.

El intervalo de detección de elementos se extiende de elementos de $Z=18$ a $Z=39$ y $Z=45$ a $Z=57$.

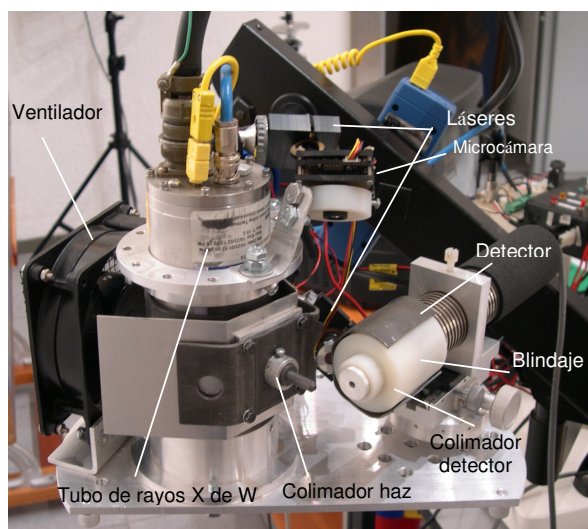


Figura 1. Equipo portátil de XRF IFUNAM

2.2. Equipo de SEM/EDS

Los microscopios electrónicos de barrido empleados son equipos comerciales estándares de la casa JEOL. Los modelos se describen a continuación:

	Laboratorio Microscopia (IFUNAM)	Central	Laboratorio de Microscopia Electrónica (INAH)
MODELO	JSM 5600-LV		JSM 6460-LV
Voltaje aceleración	0,3 - 30 keV		0,3- 30 keV
Resolución	5nm bajo vacío		5nm bajo vacío
Magnificación	X5 – 300.000		X5 – 300.000
Platina	manual		automática

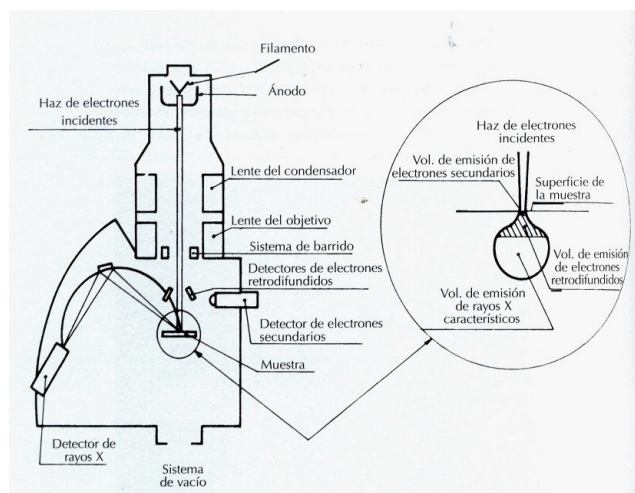


Figura 4. Esquema de un microscopio electrónico de barrido.

PARTE III: Aplicaciones

- 1. Cerámica: Urnas zapotecas**
- 2. Metal y esmalte: Objeto metálico esmaltado**
- 3. Papel y pigmentos: Códice Grolier**
- 4. Minerales y Gemas**
- 5. Medio ambiente: Sedimentos Aznalcóllar**

Parte III, 1. Cerámica

1. Cerámica: Urnas Zapotecas

1.1. Introducción

La Zapoteca, es una cultura mesoamericana que surge en las tierras altas de Oaxaca (México). Sus orígenes, no demasiado claros, se remontan aproximadamente al 1500 a.C. en el Istmo de Tehuantepec. Fueron los constructores de la ciudad prehispánica más importante en Oaxaca hacia el 600 a.C., Monte Albán. Algunos zapotecos sobreviven en la actualidad.

Las urnas zapotecas son un buen ejemplo de la particularidad de su cerámica. Formadas por una vasija cilíndrica de arcilla gris, decorada mediante la adhesión de figuras de sacerdotes, deidades, animales sacralizados y glifos, (realizados en pequeñas piezas en muchos casos con moldes), se suponen hechas para un ceremonial fúnebre, aunque en ningún caso contienen restos humanos. Se trata más bien de vasijas-efigie que representan ancestros que personifican deidades.

En las tumbas se encuentra por lo general una urna de mayor tamaño (urna principal) acompañada por otras más pequeñas y distintas (urnas acompañantes) en grupos de cuatro, siendo idénticas entre sí.

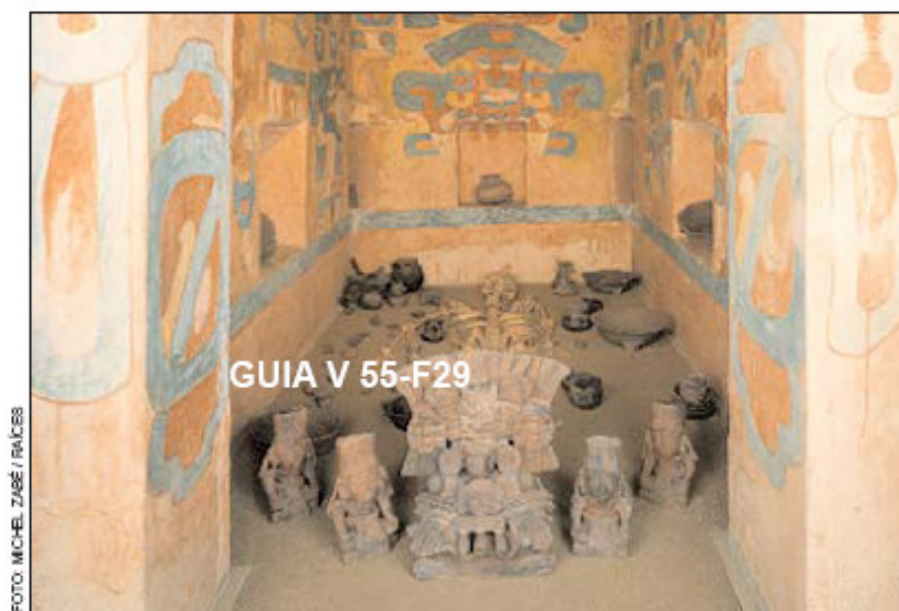


Figura 1. Urnas funerarias en una tumba en Monte Albán, la principal ciudad zapoteca.

El vaso en forma de tubo al cual se adosa la efigie o el personaje correspondiente no está elaborado con tornos sino a mano. Algunos elementos de los personajes, así como sus atuendos y atributos han sido realizados con moldes.

La complejidad de la urna puede variar, así como su tamaño: De 15 cm a 1 m de altura. Las piezas más tempranas (200 a.C.- 200 d.C) resultan muy simples: Básicamente integran o moldean una figura sobre una olla o un cilindro (fase Peniza). Al final de este período, y con la fase Pitao, aparece la estructura típica de las urnas, donde los brazos y piernas se unen al cilindro y las manos se fijan a las rodillas del personaje. Las figuras son sedentes, a lo que se atribuye que las figuras poseyesen un mayor tamaño al ganar estabilidad.

Hasta la fase Pitao las urnas se modelan a mano (200-500 d.C), pero se vuelven más elaboradas. Para la fase Xoo (500-800 d.C.) las vasijas son más grandes y prevalece el uso de molde. La producción es masiva y por ensamblado de los distintos elementos. Tras esta fase la producción de urnas prácticamente desaparece.

Como objetivo principal del análisis se propone la caracterización mediante técnicas no destructivas de 54 urnas zapotecas pertenecientes a la colección Rickards del Royal Museum of Notario (Canadá), discriminadas como falsas en base a criterios de tipo iconográfico o mediante pruebas de Termoluminiscencia.

La información que se dispone de las piezas se refiere a su origen aunque es incompleta: Sólo se tiene registro de la procedencia de algunas de ellas. Estos datos serán comentados más adelante junto con los resultados. Baste decir por el momento que provienen de diferentes zonas de Oaxaca.



Figura 2. Estado de Oaxaca en México.

Lo que se pretende con este análisis es, en primer lugar; distribuir en grupos las urnas según la composición de sus matrices cerámicas, estableciendo un patrón de relación entre las que pertenecen a un mismo grupo. Se busca con ello distinguir distintas procedencias o manufacturado de las piezas de la colección.

Ello se lleva a cabo mediante el análisis elemental de la matriz de las piezas, aplicando la técnica PIXE.

1.2. Problemática de las piezas

El estudio de procedencia de piezas falsas, adquiere en el caso de las urnas zapotecas una gran importancia, ya que en los museos de muchos países este tipo de colecciones muestran números significativos de falsificaciones.

Debido al proceso de fabricación por ensamblaje de piezas realizadas con molde, y de la existencia de urnas iguales (se realizaban 4 modelos iguales que acompañaban a una principal distinta), su falsificación resultó relativamente sencilla y prolífica en torno a la década de 1920.

En ocasiones, dichas falsificaciones pueden detectarse por la falta de coherencia temporal en el ensamblaje de los elementos. Tocados que no corresponden con vestimentas o con posiciones de la figura (manos, postura). Otras, cuando la copia es íntegra de una misma urna antigua, reconocerlas resulta más difícil.

La fiabilidad de la clasificación a visu de las obras resulta variable en función de la pericia del historiador del arte o arqueólogo. Mientras que una datación por Termoluminiscencia proporciona datos objetivos al respecto de la autenticidad de la obra, dando un cierto margen de error en la edad de una pieza (en torno al 4% en el mejor de los casos), un ojo bien entrenado suele tener hasta un 20% de fallos, considerando como “fallo” el admitir un falso como auténtico, o descartar un auténtico por calificarlo como falso.

El motivo por el cual no se realizaron pruebas de Termoluminiscencia en todas las obras de la colección fue el elevado coste que supone repetir dicho análisis en todos los objetos. De manera que se cuenta con 54 urnas de las cuales se sabe positivamente que algunas son falsas (se han analizado por Termoluminiscencia), y otras que no han sido sometidas a ningún tipo de estudio científico objetivo.

1.3. Experimental

1.3.a. Toma y preparación de muestras

i. Muestras

Las muestras a analizar corresponden con 54 piezas descartadas como falsas de la colección Rickards del Royal Ontario Museum (R.O.M.) de Canadá, algunas de las cuales pueden verse a continuación.



Figura 2. Algunos ejemplos de las urnas zapotecas analizadas (Fotografías del R.O.M.).

Se observan en los ejemplos diferentes estilos de urnas. Las hay que representan figuras con diferentes atributos (M19, M23, M50, M12) y otras con forma de recipiente (M34, M31). Existen piezas que poseen tocados semejantes e idénticos colgantes en forma de grifos (M19 y M23), personajes cuyo rostro hace alusión a dioses (M23, M34) o a personas (M50). Urnas donde el personaje es sedente (M19) o donde se encuentra en pie (M12), con brazos completamente fijos al cuerpo (M23, M12) o parcialmente separados (M19, M50).

ii. Toma y preparación de muestras

Dado que el objetivo es caracterizar una matriz cerámica, es necesario tomar muestra en polvo de cada una, con el fin de que la medida sea representativa de la urna. No es posible realizar una medida de tipo no invasivo, ya que el irradiar un punto externo de la cerámica íntegra implica obtener información solamente de la superficie de la misma, que al estar decorada no aporta datos acerca de la matriz y además es la parte más afectada en lo que se refiere a degradación, por estar en contacto directo con el exterior.

La toma de muestra fue llevada a cabo en el Royal Ontario Museum (Canadá), por el Dr. Adam T. Sellen. Se escogió para ello el cuerpo de la urna y se realizó una perforación con una broca de tungsteno. Las muestras, consistentes de polvo de al menos 100mg (70mg es la masa mínima requerida para fabricar una pastilla), se recogieron en bolsitas de plástico con cierre hermético y fueron trasladadas a la UNAM para su análisis.

La preparación de las muestras consistió en formar pastillas con empastilladoras “Macro-micro KBr Die Kit” de Nicolet Instruments de dos diámetros diferentes en función de la cantidad de muestra disponible de cada cerámica. En particular se tomaron los de 7mm y 3mm. La presión aplicada sobre las muestras en una prensa hidráulica fue de entre 2-4 Ton/cm².

Después las pastillas se colocaron sobre un soporte de aluminio para su irradiación.

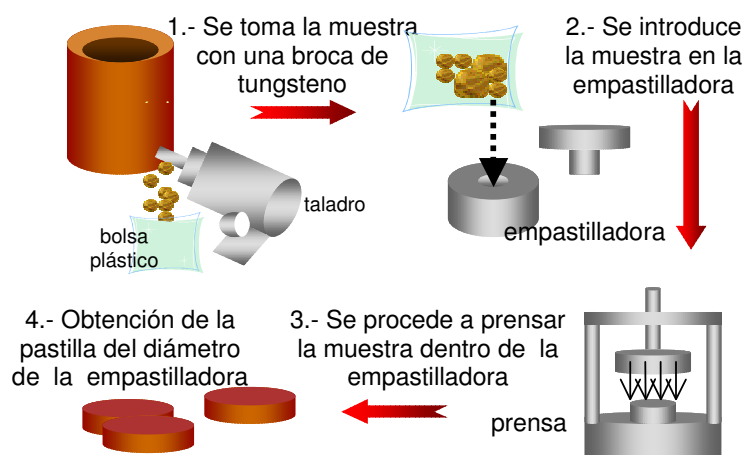


Figura 3. Esquema de fabricación de pastillas.

1.3.b. Condiciones de medida y set-up

Tanto las condiciones de medida como el set-up se describen en el (apéndice 1, punto 1.1).

1.4. Resultados PIXE

Los espectros PIXE fueron adquiridos haciendo uso del programa de software PCA3 de Oxford Instruments. El ajuste de los mismos para la obtención de la intensidad de los picos en forma de área fue llevado a cabo con el programa AXIL. Las áreas corregidas por la eficiencia de detección para cada elemento proporcionan las concentraciones elementales haciendo uso del programa PIXE INT NEW. Las eficiencias de detección de los distintos elementos se obtuvieron a partir de las áreas calculadas con AXIL de standards de composición y concentración conocida, empleando el programa PIXE INT C.

Este procedimiento fue seguido para todas las cuantificaciones PIXE de esta tesis, por lo que no se describirá en los siguientes capítulos.

Las concentraciones elementales obtenidas para cada una de las muestras analizadas se encuentran en el (apéndice 1, punto 1.2).

1.5. Análisis estadístico multivariable

Con el objetivo de manejar la gran cantidad de datos resultante de las medidas, de manera sencilla, y encontrar relaciones entre las urnas analizadas a través de sus composiciones elementales, se hizo uso del análisis estadístico multivariable con el programa de software STATISTICA; concretamente, se llevaron a cabo dos tipos distintos de Análisis Factorial.

El Análisis Factorial (FA) se emplea para definir una estructura subyacente a un gran conjunto de datos (las muestras cerámicas con sus concentraciones elementales) que permite resumirlos y observarlos más fácilmente.

Los datos se disponen en la forma de una matriz, donde se toman como “casos” de estudio las muestras (M1, M2, M3, etc.) y como “variables” las concentraciones

elementales (Mg, Al, Si, etc.). La estructura subyacente, permite expresar los casos en función de unos “factores” que representan adecuadamente a las variables, pero resultan menores en número, de tal manera que su manejo resulta mucho más sencillo. Estos factores constituyen la dimensión de la estructura subyacente a los datos.

Existen dos tipos principales de Análisis Factorial: El FA de tipo R, que busca agrupar las distintas variables (Mg, Al, Si, etc.) en factores; y el FA de tipo Q, que agrupa los distintos casos (M1, M2, M3, etc) en factores. El Análisis Cluster, es una alternativa al Análisis Factorial Q que emplea la correlación de grupos formados en base medidas de similitud entre los casos, en lugar de hacerlo a través de la correlación directa de casos.

En cualquiera de los Análisis Factoriales se emplean como datos de entrada la matriz de correlación resultante de los datos bajo estudio. Es más sencillo trabajar con una matriz de correlación de las variables (concentraciones elementales) que con la matriz de datos originales; una matriz de correlación contiene los coeficientes de correlación de un par de datos, y se expresa en forma de varianza. Se trabaja con correlaciones de concentraciones elementales para encontrar relaciones entre ellas que distribuyan las muestras en grupos.

1.5.a. Análisis Cluster

Los Análisis Cluster constituyen un grupo de técnicas multivariantes cuyo propósito es el de agrupar objetos basándose en las características que poseen, de tal manera que éstos se acomodan en un cierto número de grupos homogéneos pero diferentes entre sí.

Este tipo de análisis sirven para describir taxonomías, simplificar una gran cantidad de datos o bien identificar alguna relación entre ellos. En el caso de las urnas zapotecas, lo que se pretendió fue la distribución de las muestras cerámicas en distintos grupos de tal manera que en un grupo se encontrasen las muestras de

cerámica afines entre sí y distintas de los demás grupos; ello se llevó a cabo a través de la elaboración de un dendrograma.

Los dendrogramas, sirven para describir y visualizar taxonomías y se fundamentan en medidas de similitud entre datos. Una medida de similitud entre datos, determina cuán cerca se encuentra un dato de otro, y si esa cercanía es suficiente como para que ambos se encuentren en un grupo o aparezcan en grupos distintos.

Las medidas de similitud pueden llevarse a cabo de diferentes maneras, siendo más común la medida de distancias euclídea, que determina la similitud en base a la distancia euclídea entre dos puntos (dos datos). Por ejemplo: Dato “1” con características (x_1, y_1) y dato “2” con características (x_2, y_2) .

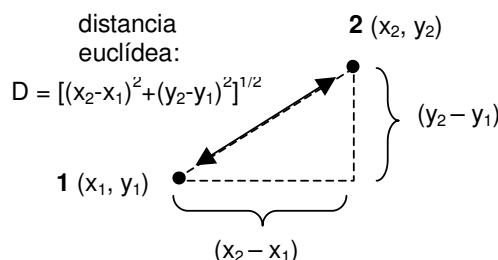


Figura 4. Medida de la distancia euclídea entre dos datos.

Las medidas de similitud, pueden llevarse a cabo empleando distintos algoritmos de encadenamiento que minimizan las distancias dentro de un grupo y maximizan las distancias para distintos grupos. Estos algoritmos pueden ser de tipo jerárquico o no jerárquico. Los dendrogramas emplean algoritmos jerárquicos que permiten observar el nivel de relación entre los diferentes datos (datos más o menos parecidos) dentro de sus grupos y entre grupos distintos.

Se emplean tres procedimientos distintos para asociar datos y obtener grupos en algoritmos jerárquicos; son tres encadenamientos diferentes: El encadenamiento simple, el encadenamiento completo y el encadenamiento medio.

El encadenamiento simple, busca encontrar dos objetos separados a la distancia mínima y situarlos en un primer grupo, y a partir de ahí, unir a esos dos un tercer objeto que se encuentra a la distancia mínima de los dos primeros, y así sucesivamente.

El encadenamiento completo hace lo mismo que el simple, pero además aplica el criterio de encontrar distancias máximas para separar conglomerados.

El encadenamiento medio, que fue el empleado para trabajar con las urnas, emplea un criterio basado en distancias medias. Se trata de una vía media entre el encadenamiento simple y el complejo.

El dendrograma obtenido mediante medidas de similitud, que contempla las distancias en un algoritmo de tipo jerárquico haciendo uso de un encadenamiento medio, no es sino un esquema con aspecto de árbol donde se pone de manifiesto la cercanía de unas muestras con otras de acuerdo con sus características (su composición elemental).

El dendrograma obtenido para las muestras de cerámica analizada se encuentra (figura 5). En él, las muestras más similares entre sí se encuentran cercanas en el *eje x* y poseen una distancia de enlace (valor del *eje y*) muy pequeña, tal y como se observa en la (figura 4) para las muestras M11 y M12, que se encuentran una junto a la otra en el *eje x*, y que poseen el mínimo valor para la distancia de enlace en el *eje y* $\lll 1$.

Por el contrario, un par de muestras diferentes entre sí serían la M41 y la M46, ya que no se encuentran unidas cerca del *eje x*; para unir una con otra a través de las “ramas” del árbol se alcanza una distancia de enlace en el *eje y* superior a 5.

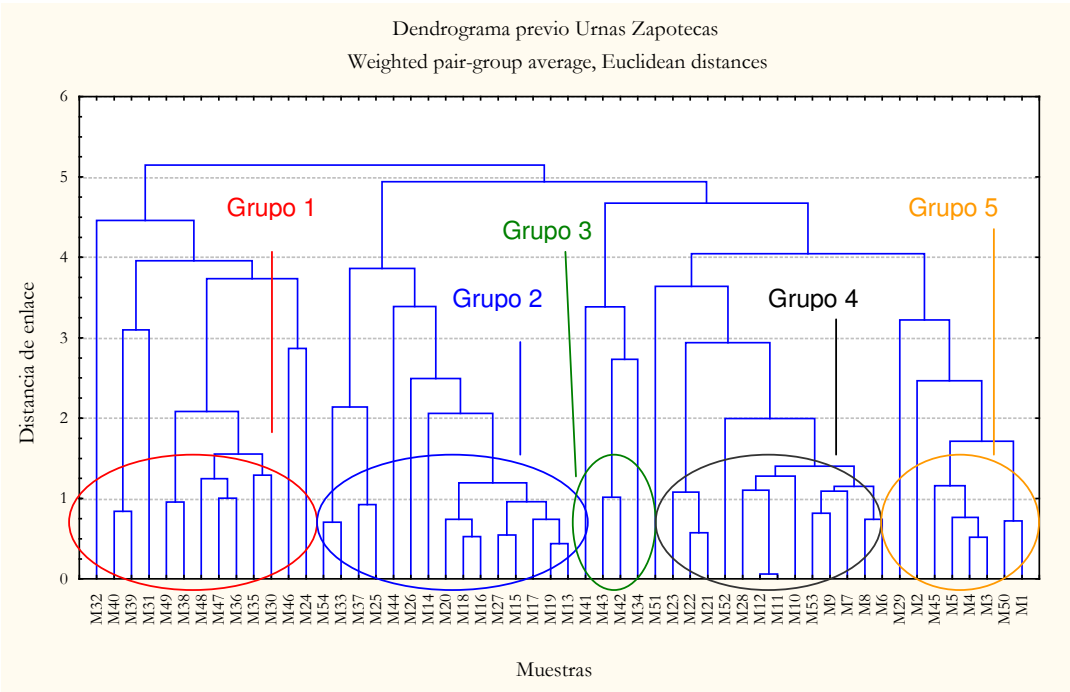


Figura 5. Dendrograma obtenido tomando como “casos” las muestras de las urnas y como “variables” los elementos presentes en ellas.

En este dendrograma se observan cinco grupos de muestras, lo que implica la existencia de cinco tipos de urnas diferentes de acuerdo con su composición. En la (tabla 1) se pueden observar las urnas que componen los diferentes grupos.

Grupo 1	Grupo 2	Grupo 3	Grupo 4	Grupo 5
M32	M54	M41	M51	M29
M40	M33	M43	M23	M2
M39	M37	M42	M22	M45
M31	M25	M34	M21	M5
M49	M44		M52	M4
M38	M26		M28	M3
M48	M14		M12	M50
M47	M20		M11	M1
M36	M18		M10	
M35	M16		M53	
M30	M27		M9	
M46	M15		M7	
M24	M17		M8	
	M19		M6	
	M13			

Tabla 1. Muestras agrupadas según aparecen en el dendrograma.

En realidad el uso del Análisis Cluster en este punto no es completo, en tanto se ha optado por distribuir las muestras en grupos, empleando para ello la matriz original de los datos en lugar de hacer uso de matrices de correlación entre muestras.

La idea que se persigue con ello es observar en primera instancia cómo se agrupan las muestras, y seguir el desarrollo del análisis estadístico multivariable llevado a cabo.

1.5.b. Análisis de Componentes Principales

El Análisis de Componentes Principales (PCA) es un tipo de Análisis Factorial que resume la información original en una cantidad mínima de factores con capacidad de predicción. Se trata de un método que a partir de variables (las concentraciones elementales de las muestras cerámicas), obtiene relaciones entre las mismas (factores), agrupando los datos de acuerdo con éstos.

La idea es tomar la matriz de datos formada por las concentraciones elementales (variables) de las muestras analizadas (casos) e identificar un número de factores mínimo, mucho menor al número de variables, que describa las muestras en lugar de las concentraciones elementales, agrupando los datos en “cúmulos” que sean homogéneos uno a uno y diferentes uno de otro.

Como ya se ha dicho, se trabaja con una matriz de correlación de las variables (concentraciones elementales) obtenida a partir de la matriz de datos originales. El análisis trata de encontrar factores que expresen una varianza máxima para los datos.

El procedimiento pasa en primer lugar por la definición del número de factores (dimensiones potenciales) en los que se expresarán las muestras. Existen distintos criterios para ello, incluido el de dar valores “a priori” al programa de software

(un valor cualquiera escogido por el usuario del programa sin ninguna base científica). En el caso de las urnas, se ha escogido el número de factores en base a la varianza de todo el grupo de datos.

i. Número y extracción de factores (criterio de porcentaje de varianza)

Se busca un número mínimo de factores que justifiquen la porción máxima de la varianza representada en la serie de variables original. La varianza indica cuánto de dispersos son los datos respecto a los valores centrales; buscando abarcar una porción máxima de varianza, se asegura la mejor representación de los datos haciendo uso de los factores.

Dentro de la modalidad “Factor Analysis” del programa STATISTICA la opción del “criterio de porcentaje de la varianza”, extrae un número de factores en principio definido por el usuario en función de la varianza acumulada. Esto es; diciéndole al programa que extraiga un determinado número de factores (inferior al número de variables), el programa calcula cuál es el porcentaje de varianza que acumula cada factor de manera sucesiva.

En el caso de las urnas zapotecas, se ha observado que con tres factores se supera el 90% de varianza acumulada para el grupo de datos (tabla 2, % de cúmulos para factor 3). El primer factor (1) expresa la mejor combinación lineal de variables originales que acumula el mayor porcentaje de varianza para los datos (78,5%). El segundo factor (2) expresa la segunda mejor combinación lineal (6,8% del total de la varianza, que acumulada hace un 85,4%), y el tercer factor expresa la tercera mejor combinación lineal (6,1% del total de la varianza que acumulada llega a 91,5%).

factores	% total		Cúmulos	
	Autovalores	Varianza	Autovalores	%
1	42,400	78,518	42,400	78,518
2	3,689	6,831	46,089	85,349
3	3,293	6,099	49,382	91,448

Tabla 2. Factores extraídos mediante el programa STATISTICA para el trabajo.

Los autovalores son los valores de las varianzas extraídas por los factores; para el factor 1 por ejemplo, son los valores propios de la varianza que ha extraído ese factor (42,4), que expresado en % constituye un 78,5% de la varianza total.

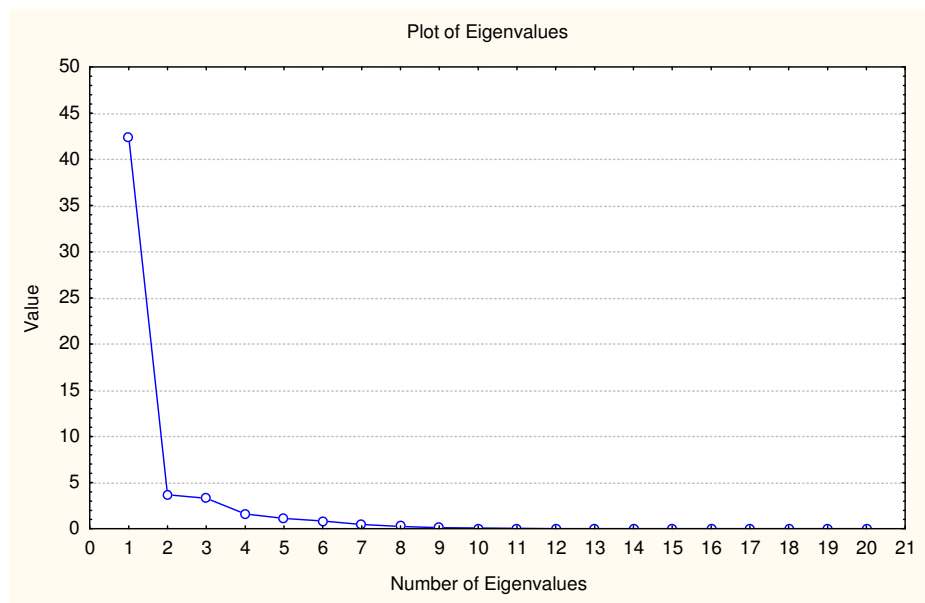


Figura 6. Expresión gráfica del Factor Analysis realizado para las Urnas Zapotecas.

La (figura 6), expresa el número de autovalores o valores propios de la varianza de todo el grupo de datos en función del número de factores extraído.

Para determinar el número de factores extraído se toma normalmente el criterio de Kaiser, que dice que sólo han de retenerse factores cuyo autovalor sea mayor a uno. El valor uno indica que el factor extrae el equivalente a una variable original; es por lo tanto deseable que el autovalor sea mucho mayor que ese valor. Otra

manera de determinar el número de factores es a partir del gráfico de la (figura 5); el criterio del Scree Test, que es el nombre que recibe esta representación, dice que se han de tomar todos los factores que aparecen antes de que la función alcance una pendiente suave.

En el caso de las urnas, se han escogido los tres primeros factores no tanto por el criterio de Kaiser o el Scree Test, sino porque con tres valores se alcanza un porcentaje para la varianza suficientemente elevado (91,5%).

ii. Interpretación de factores

Una vez se ha obtenido el número de factores a extraer, se puede observar qué peso o carga tienen para las muestras. La carga de los factores (*factor loading*) es una correlación entre las variables y los factores para las muestras. Obviamente el factor 1 expresará cargas que señalen una mayor correlación por ser el que abarca la máxima varianza. Dentro de las muestras, habrá algunas para las que la carga del factor 1 por ejemplo sea mayor que para otras.

	Factor 1		Factor 2		Factor 3
Muestra 1	(número, factor loading)		(número, factor loading)		(número, factor loading)
Muestra 2	(número, factor loading)		(número, factor loading)		(número, factor loading)

Tabla 3. Ejemplo de cómo sería una tabla de factor loadings.

No se ha dispuesto la tabla que indica la carga de los factores para las muestras cerámicas analizadas, dado que no se ha considerado como resultado final. El resultado de graficar los *factor loadings* de esta tabla daría lugar a un conjunto de puntos que representarían las muestras en tres ejes, uno para cada factor extraído.

Si se rota la matriz que constituye la tabla, es posible conseguir que los puntos correspondientes con las muestras se separen de manera mucho más clara en la gráfica. Al rotar los ejes del gráfico manteniendo la situación relativa de unos

puntos con otros (unas muestras con otras), se obtendrían nuevas coordenadas para éstas; los *factor loadings* variarían.

La rotación puede proporcionar a través de los nuevos valores para los *factor loadings*, nuevos patrones que permitan una diferenciación más clara de grupos dentro del conjunto total de las muestras, poniendo de manifiesto qué factores están marcados por altos *loadings* para algunas variables (muestras) y por bajos *loadings* para otros.

Existen varios tipos de rotaciones. La rotación empleada en el caso de las urnas fue de tipo ortogonal, que es la más sencilla. Para ello existen varios métodos, de entre los cuales se escogió el VARIMAX, que simplifica las columnas de la matriz.

El método VARIMAX consiste en rotar la matriz de *factor loadings* maximizando la varianza en los nuevos ejes; se intenta hacer que cada factor sea lo más distinto posible del otro para que la interpretación de los grupos de muestras resulte más sencilla.

Al final, lo que se obtiene es una relación de las muestras (las cerámicas) y los *factor loadings* de acuerdo con los tres factores extraídos o variables equivalentes que agruparán las cerámicas por afinidad en cuanto a su composición. La tabla de dichos factores se encuentra en el (apéndice 1, punto 1.3).

Los siguientes gráficos se corresponden con las proyecciones de dos dimensiones de la tabla de *factor loadings* para los factores extraídos y muestras, una vez se ha llevado a cabo la rotación:

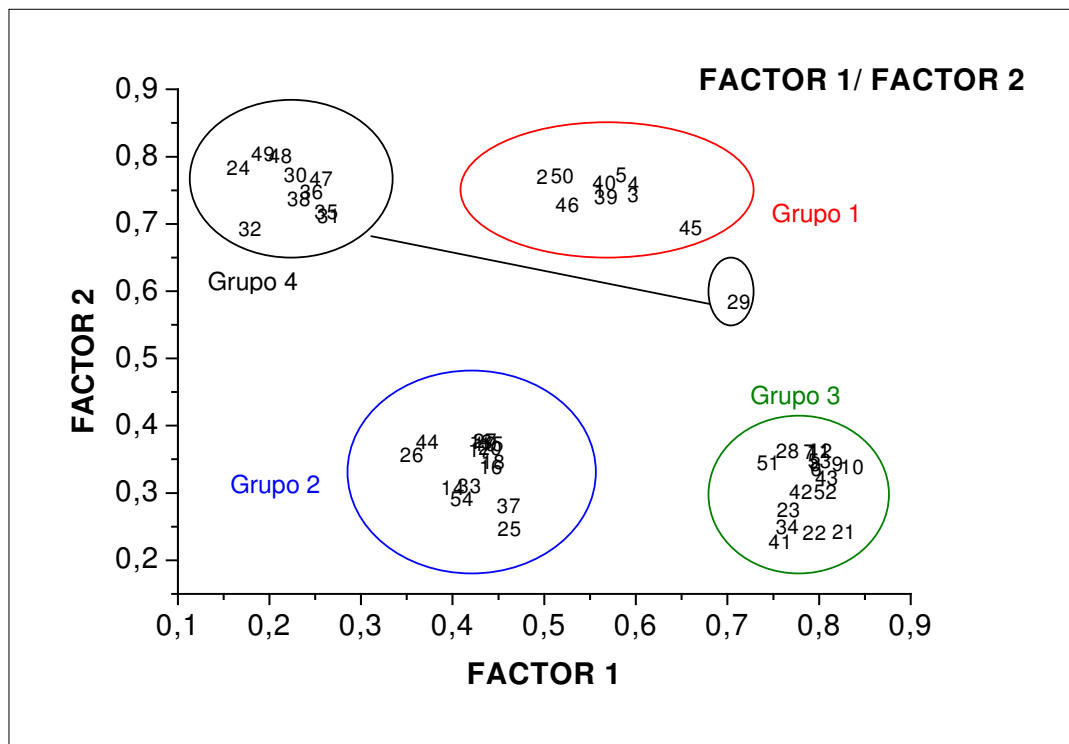


Figura 7. Proyección 2-D del factor 1 respecto del factor 2.

En el gráfico de la (figura 7) la proyección bidimensional muestra los cúmulos obtenidos que dan origen a cuatro grupos de muestras. Esos cuatro grupos de muestras también pueden observarse en la (figura 8, 9).

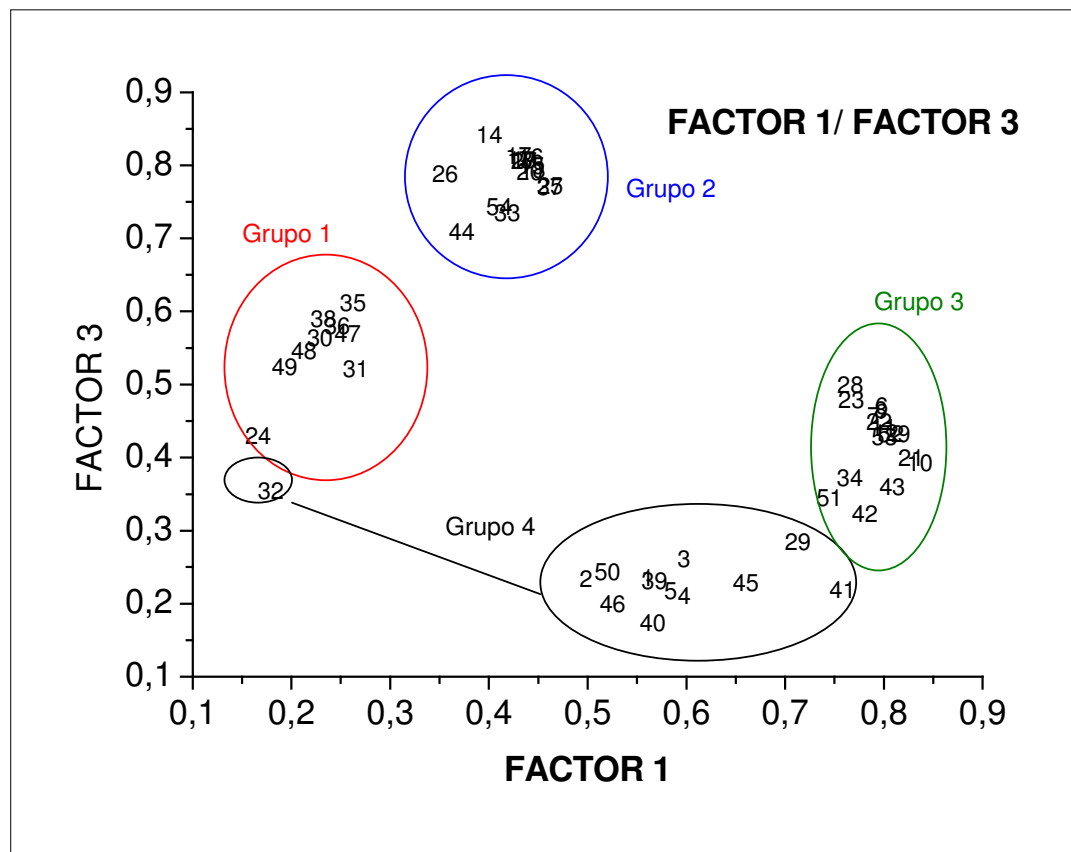


Figura 8. Proyección 2-D del factor 1 respecto del factor 3.

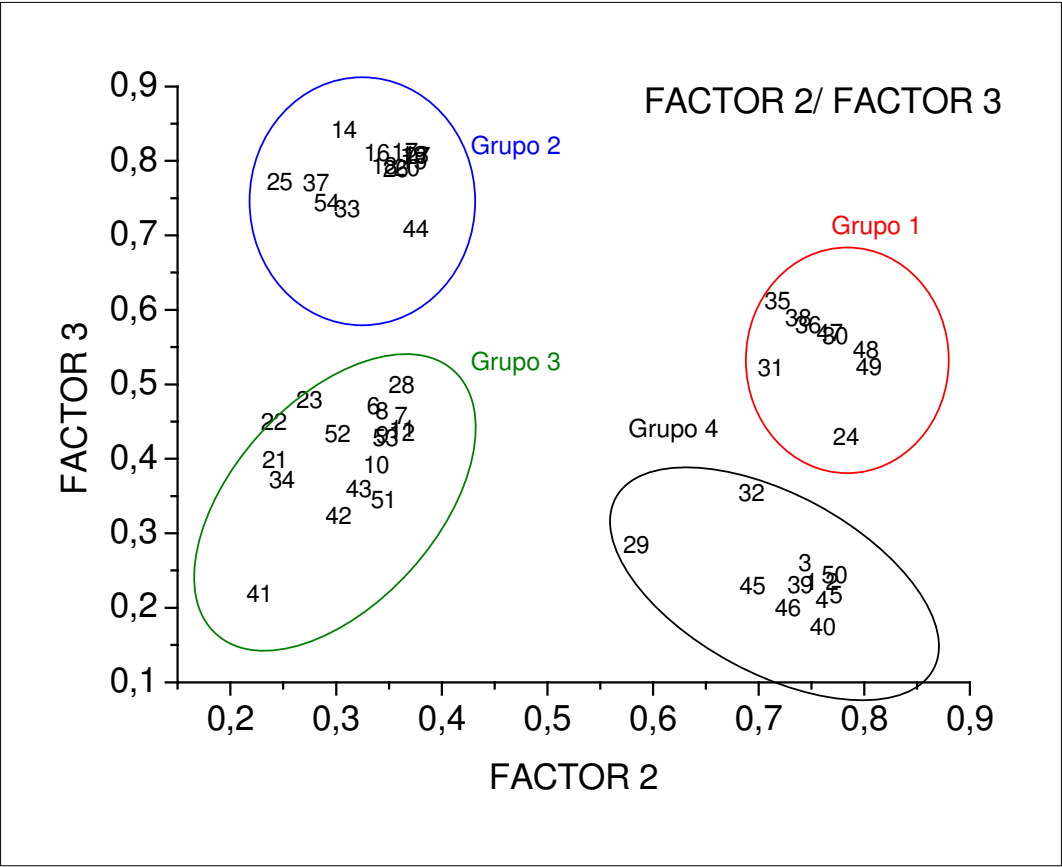


Figura 9. Proyección 2-D del factor 2 respecto el factor 3.

El gráfico en tres dimensiones puede observarse en la (figura 10) que aparece a continuación:

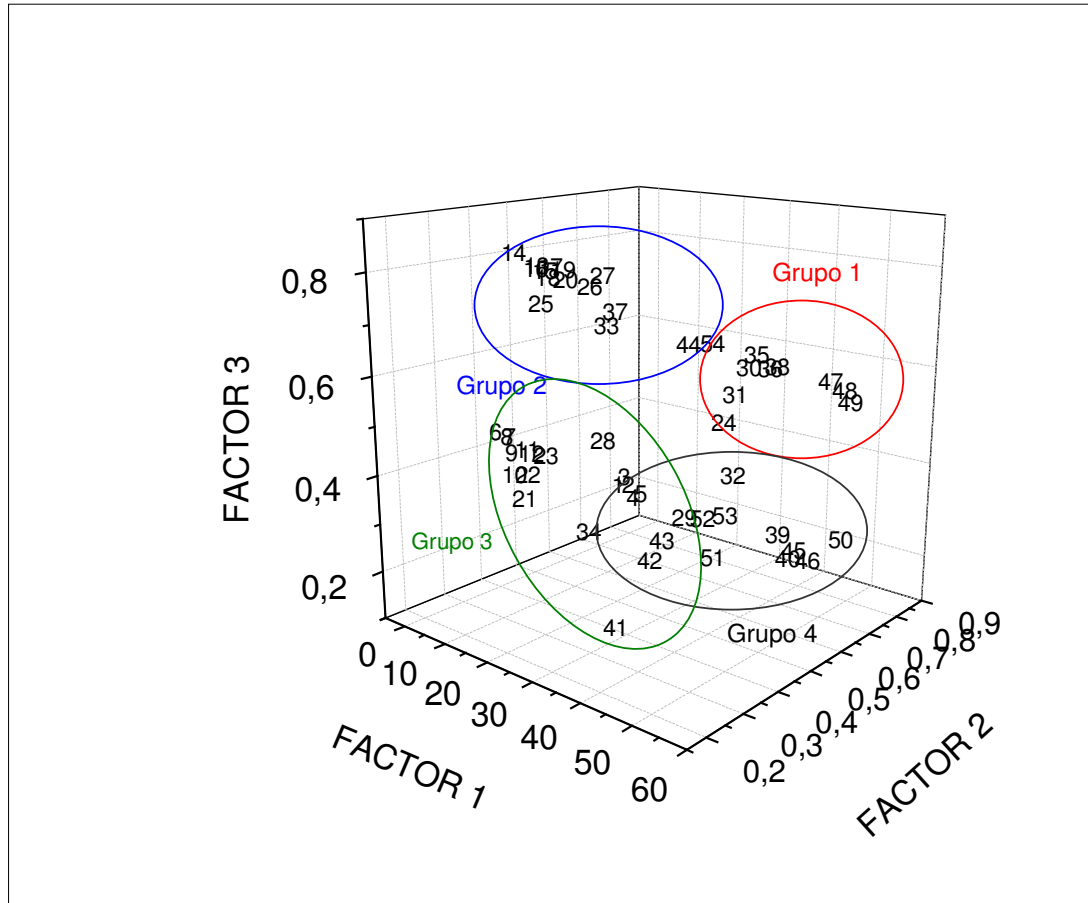


Figura 10. Representación de los cúmulos obtenidos a través de la extracción de los tres factores.

La representación tridimensional, también produce cuatro grupos de muestras.

1.5.c. Dendrograma a partir de los resultados de PCA

Los cuatro grupos obtenidos mediante el PCA ha originado cuatro grupos de muestras diferentes entre sí que se asemejan mucho a los cinco grupos que señaló en primer lugar el dendrograma.

Se elabora ahora un nuevo dendrograma a partir de los resultados del PCA para ratificar que efectivamente existen esos grupos tal y como mostró el primero y poder observar la jerarquía en la organización de las muestras (figura 11).

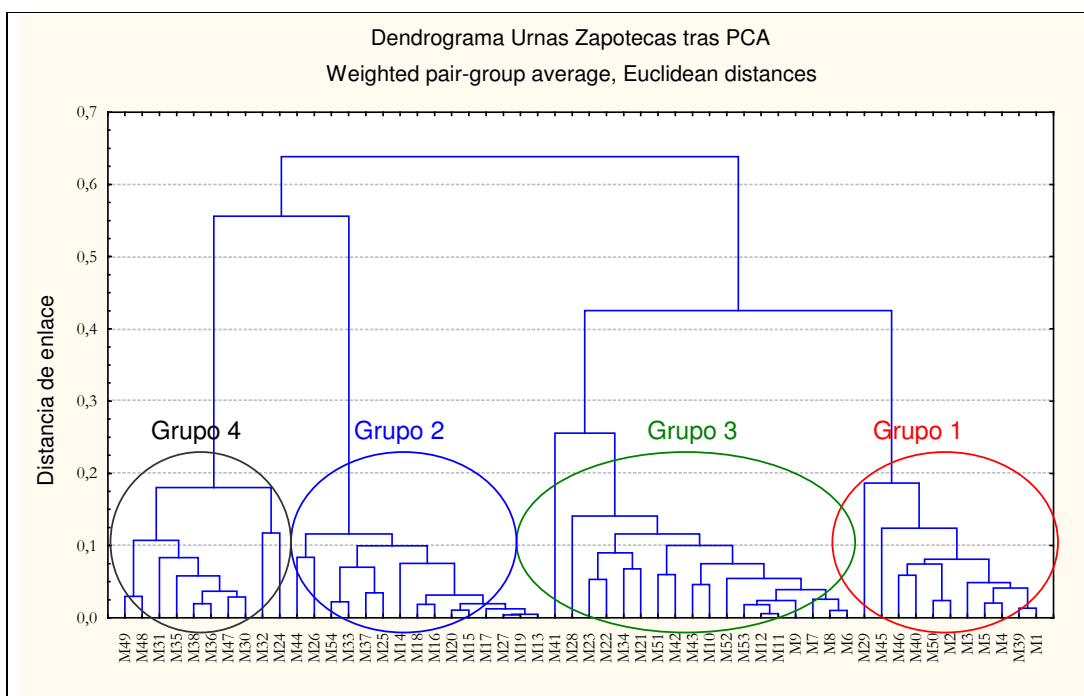


Figura 11. Dendrograma obtenido tomando como “casos” las muestras de las urnas y como “variables” los elementos presentes en ellas.

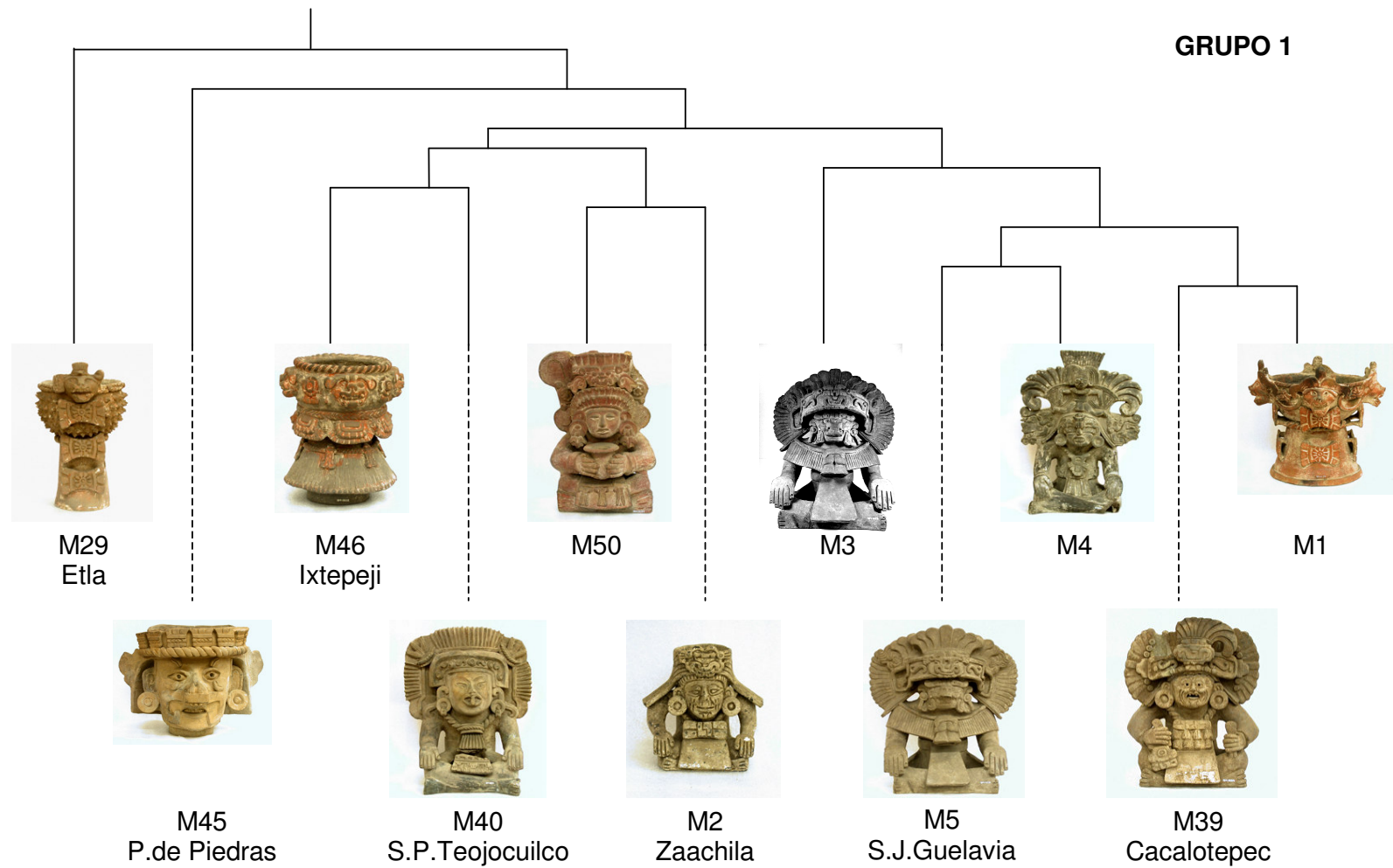
El haber maximizado la varianza contribuye a que los cinco grupos que antes se apreciaban, aparezcan ahora como cuatro. Lo que se ha hecho es provocar una mayor diferenciación.

El análisis estadístico indica la presencia de al menos cuatro grupos de cerámicas entre las muestras analizadas. Queda ahora examinar la información de la que se

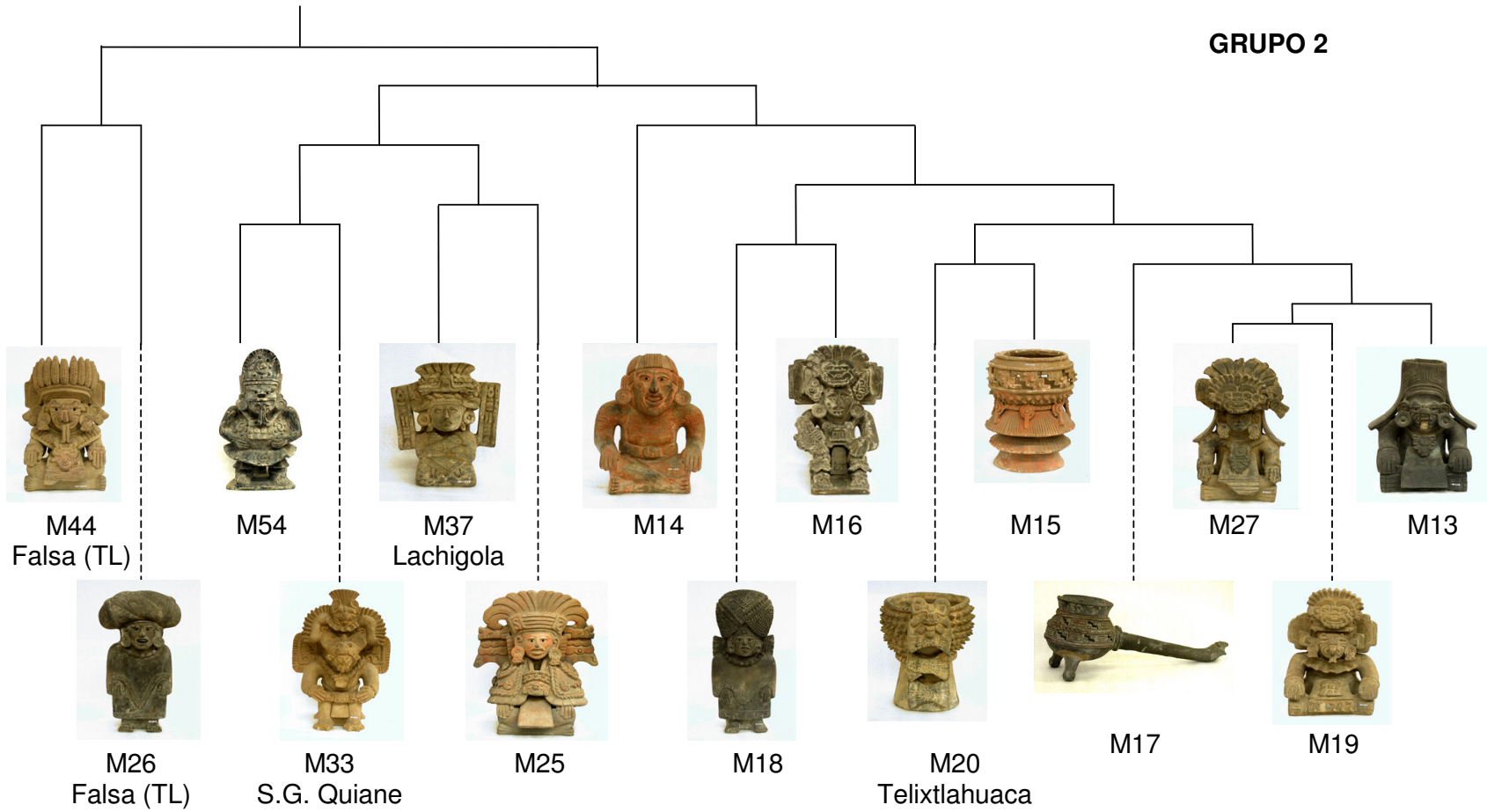
dispone para cada una de ellas sobre posible procedencia así como los aspectos estilísticos de las mismas teniendo en cuenta los grupos a los que pertenecen.

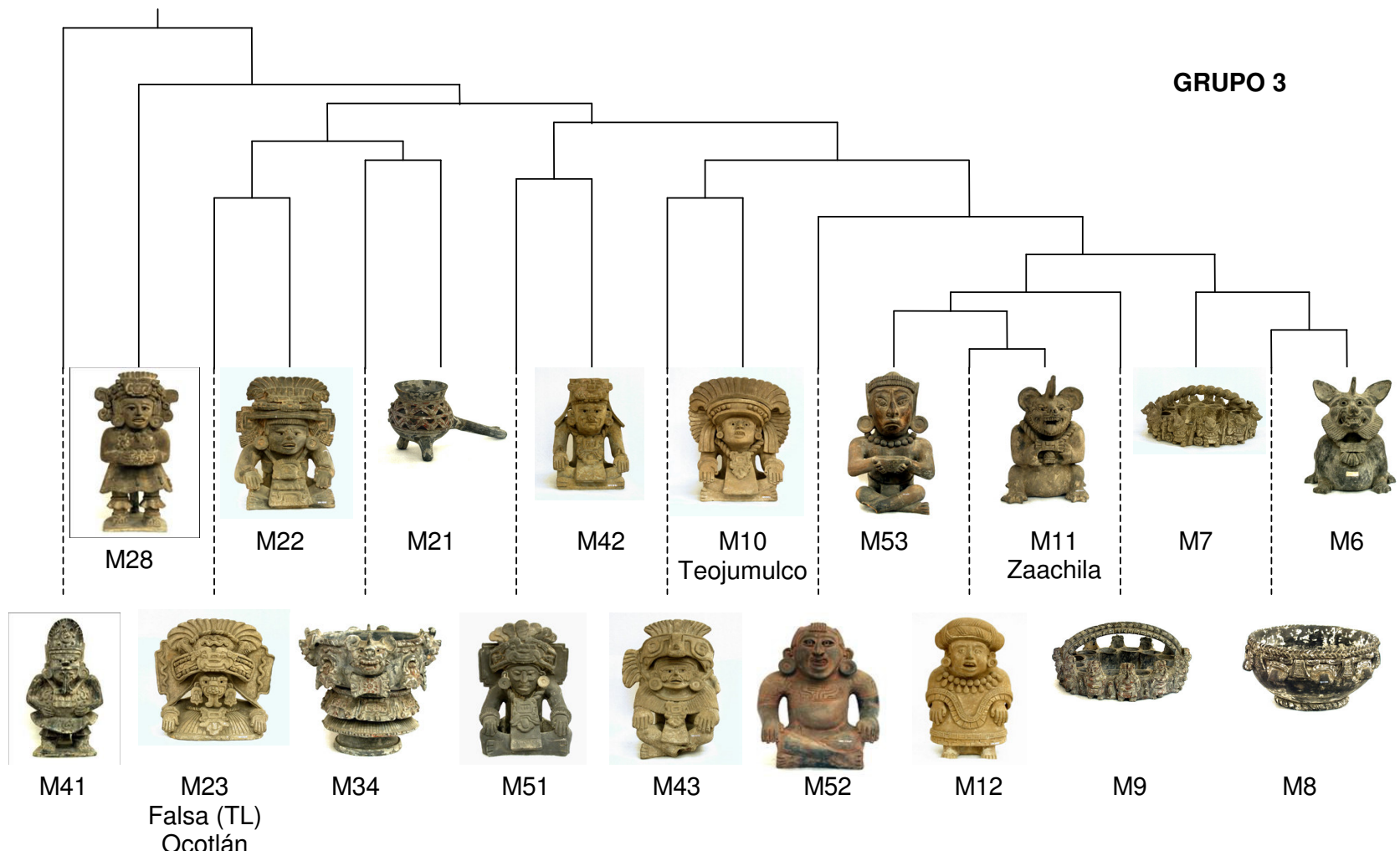
1.6. Discusión de resultados

De acuerdo con la información arrojada por el análisis estadístico existen cuatro grupos diferentes de cerámicas donde se agrupan las urnas. En los siguientes diagramas es posible observar cómo son las urnas que pertenecen a los distintos grupos y la información que se dispone de ellas (pruebas de Termoluminiscencia y origen de las muestras en el caso que proceda).

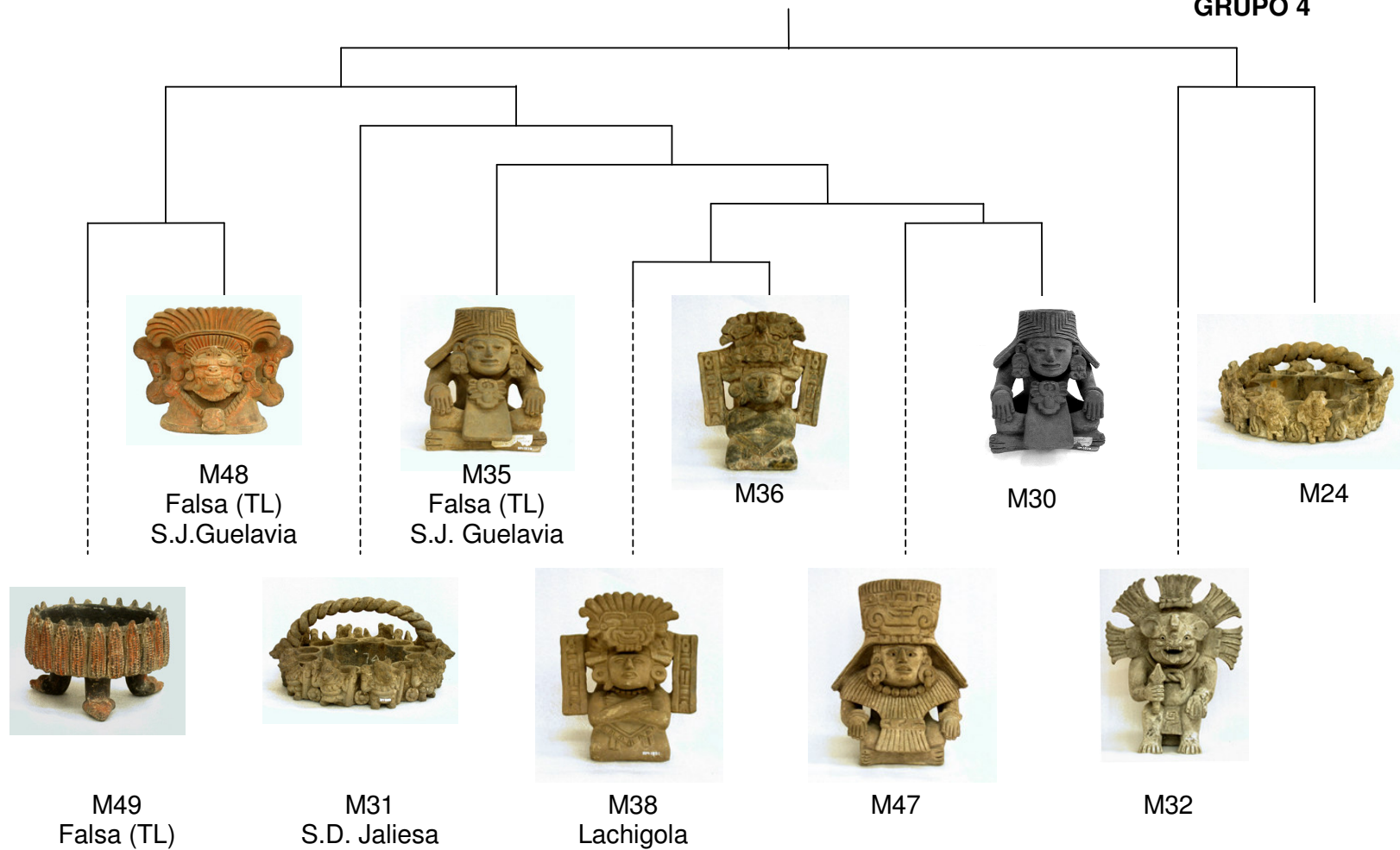


GRUPO 2





GRUPO 4



El análisis PIXE junto al empleo de un tratamiento estadístico de los datos, ha contribuido a verificar en algunos casos la relación de unas piezas de cerámica con otras. Considerando esto junto con el estilo de las urnas, es posible discriminar aquellas que fueron realizadas por ejemplo con los mismos moldes o en el mismo estilo pero empleando distintas materias primas de las que fueron realizadas tanto con los mismos moldes o estilo e idénticos materiales.

Dado que se posee información al respecto de la procedencia de algunas de las piezas, como Las similitudes respecto al estilo de las piezas, la similitud de éstas con otras en lo relativo a composición y estilo permite atribuir un origen para las segundas semejante al de las primeras.

GRUPO 1



M3



M5

Dentro del grupo 1 hay un par de cerámicas que resultan prácticamente idénticas y ocupan posiciones cercanas en el dendrograma. Se trata de las urnas M3 y M5. Ambas parecen estar hechas con un mismo molde, destacándose únicamente pequeños cambios en el rostro del personaje. No se dispone de información sobre la autenticidad de las piezas pero sí sobre la procedencia de M5: S.J. Guelavia. En base a su similitud y a los análisis químicos realizados cabe atribuir a la M3 el mismo origen que la M5.

No aparecen en este grupo más urnas semejantes entre sí en lo relativo a su estilo, pero se tiene información sobre la procedencia de algunas de ellas lo que hace suponer al menos la existencia de cuatro orígenes diferentes; la urna M2 proviene

de Zaachila mientras que la M40 proviene de S.P. Teojucuilco, la M39 de Cacalotepec y la M45 de P. de Piedras.

GRUPO 2



M16

M19

M27

En el grupo 2, se encuentran tres urnas que a pesar de presentar diferentes características poseen algo en común; el tocado es idéntico para M16, M19 M27. La muestra M16 representa un personaje humano sentado y con un escudo. La figura sentada con las piernas cruzadas de M19 posee atributos de un dios, y la M27, sedente igual que la M19 tiene rasgos humanos y lleva las mismas orejeras que aparecen también para ésta última.

No se dispone de información sobre la procedencia de ninguna de ellas, pero encontrándose en el mismo grupo y a una distancia de enlace pequeña (sobre todo para M19 y M27), es posible asegurar que corresponden con una misma manufactura.



M18

M26

Aunque no resultan idénticas (parece que esta ocasión no se utilizaron moldes), llama la atención la similitud de la urna M18 con la M26. Ambas representan personajes en pie que llevan túnicas muy semejantes aunque no exactamente iguales y sendos tocados que parecen turbantes. Estos “turbantes” no se conocen en México sino hasta época colonial.

Las pruebas de Termoluminiscencia realizadas sobre la M26 dicen de hecho que son falsas. Por su similitud y situación dentro del mismo grupo en el dendrograma puede argumentarse que se trata de dos copias con algunas variaciones entre ellas. Quizás los materiales con los que han sido realizadas, dado su “lejanía” dentro del grupo 1, no sean exactamente los mismos o pudiera ser que se llevaran a cabo con materiales tomados de los mismos yacimientos pero en tiempos diferentes.



M12

La muestra M12 del grupo 3 también se asemeja en temática a M18 y M26, en tanto representa el mismo tipo de personaje. De nuevo la vestimenta pretende ser igual a las otras dos urnas, por lo que cabe suponer que se trata de una copia hecha a partir de materiales diferentes (por encontrarse en otro grupo diferente al de M18 y M26).



M15



M17



M20

Las muestras M15, M17 y M20 no se asemejan entre sí en todo, pero sí en algunos detalles. El vaciado de material que crea agujeros en forma de escalera en la parte superior de la M15 aparece también en la M17; y la forma de “pinchos” presente en la M20, se presenta asimismo en la M15.

Se tiene como dato la procedencia de la urna M20; Telixtlahuaca. Por la cercanía de las muestras M15, M17 y M20 en el diagrama y sus similitudes estilísticas, es posible asociar estas tres cerámicas y atribuirles el mismo origen (Telixtlahuaca).



M29

Existe una urna semejante a M15, M17 y M20. Se trata de la M29, que también presenta decoración de “pinchos” y es un recipiente. La urna M29 no pertenece al grupo 2 sino al 1, y es originaria de Etlá. Ello quizás proporciona información sobre el intercambio entre artesanos a través de la copia de elementos decorativos o sobre la comercialización de obras en distintos lugares. Particularmente cabe señalar que si estas urnas perteneciesen a una misma manufactura probablemente sus composiciones serían más semejantes a no ser que los materiales proviniesen de yacimientos diferentes.

De acuerdo con esto, y teniendo en cuenta la información de la que se dispone sobre el origen de algunas piezas en el grupo 2, se puede decir que al menos existen tres procedencias distintas: Lachigola (M37), S.G. Quiane (M33) y Telixtlahuaca. A este último lugar pertenece la urna M20 y se atribuyen las M15 y M17. Además, es posible que la M29 a pesar de ser de origen diferente (Etlá), esté relacionada con ellas.

GRUPO 3

Dentro del grupo 3, existen dos urnas que si bien no son semejantes representan personajes similares. Se trata de la M52 y M53, que además quedan en el dendrograma a una distancia de enlace relativamente pequeña. No se dispone de información alguna sobre el origen de estas muestras. Su aspecto resulta sin embargo muy similar al de la M14 perteneciente al grupo 2.



M52



M53



M14

Quizás sean copias unas de otras. Podría ser que la M14 perteneciese a la misma manufactura que la M52 y M53, y que hubiera sido realizada con otros materiales, o que provenga de otra manufactura y se haya copiado el estilo.



M6



M11

Las urnas M6 y M11 representan al dios-murciélago. Aunque no son iguales, se trata de dos piezas que reproducen de esta manera a dicho dios, lo que sólo ocurre en otra urna del grupo 4 pero que además resulta muy diferente. En las demás, cuando este dios aparece, se representa únicamente su cabeza repetida a manera de ornato. Quizás por ello cabe suponer que ambas pertenecen a la misma manufactura, al ser similares de aspecto y encontrarse a una distancia de enlace

pequeña en el dendrograma. De ser esto cierto habría que considerar las dos provenientes de Zaachila, que sería el origen de la M11.



M10



M43

Las muestras M10 y M43 muestran exactamente el mismo adorno, constituido por un glifo. En la M10 aparece colgando de una cadena, mientras en la M43 parece un broche del vestido. No se ha observado este adorno en ninguna otra muestra del grupo de urnas estudiadas. Existiendo además una distancia de enlace en el dendrograma pequeña entre ellas, cabe suponer que pertenecen a la misma manufactura, que de acuerdo con el origen de M10 provendría de Teojumulco.



M51

La posición del cuerpo de la urna M51, recuerda mucho a la urna M10. De hecho, se encuentra en el dendrograma a una distancia de enlace un poco superior a M10 y M43. Quizás por este motivo, se podría considerar esta urna también como de la manufactura de Teojumulco.



M7



M9

Entre las muestras analizadas, existen varias urnas con forma de “cesta”, que consisten de varios recipientes unidos entre sí. Dos de ellas, pertenecen al grupo 2. Son la M7 y la M9, que se encuentran a una distancia de enlace pequeña en el dendrograma, y se asocian por lo tanto a la misma manufactura.



M31



M24

En el grupo 4 se encuentran otras dos urnas en el mismo estilo. La M31 es igual a la M7. Quizás hayan sido realizadas con distintos materiales o en diferentes momentos pero por su semejanza podría pertenecer a la manufactura de M7 y M9. De ser así, se ubicarían en S.D. Jaliesa, que es el lugar de origen de la M31.

El grupo 3 arrojaría al menos tres lugares de manufactura; Ocotlán (M23), Teojumulco (M10, M43 y quizás M51), y S.D. Jaliesa (M7, M9 y M31).

GRUPO 4

Existen para el grupo 4 dos muestras que resultan prácticamente iguales, salvo por el detalle del tocado. Se encuentran en el dendrograma a una distancia de enlace pequeñísima, por lo que se atribuyen a una misma manufactura. Dado que la M38 procede de Lachigola, se asocia también la M36 a este lugar de procedencia.



M36



M38

Ello viene confirmado por la procedencia de una tercera urna, aunque ésta pertenece al grupo 2; se trata de la urna M37 cuyo origen también se sitúa en Lachigola y también salvo por el tocado es semejante a las otras dos. El que se encuentren en diferentes grupos podría deberse al uso de diferentes materiales para su confección.



M37 Lachigola

Existen también urnas de composición semejante pero aspecto muy distinto, sobre las que se han hecho pruebas de termoluminiscencia (con resultado de ser falsas) y que pertenecen al mismo lugar. Son la M35 y la M48, ambas de S.J. Guelavia.



M35



M48

En el grupo 4 es posible distinguir al menos tres procedencias: S.J. Guelavia, Lachigola y S.D. Jaliesá.

EN GENERAL

Las urnas se distribuyen de acuerdo con lo semejantes que resultan sus composiciones químicas. Ello junto con sus características externas, permite agrupar algunas de ellas cuyo origen es desconocido junto con otras cuya procedencia fue registrada.

La falta de información acerca del origen de muchas de las muestras hace difícil extraer conclusiones acerca del número de manufacturas existente o del uso de materiales similares por parte de distintos grupos de artesanos.

Con la información disponible, se asocian muestras a lugares dentro del mismo grupo en el dendrograma tal y como se ha visto con la M3 y la M5 que proviene de S.J. Guelavia, o con M36 y M38 (ésta última de Lachigola) que se asocian a la M37, perteneciente a otro grupo en el dendrograma pero también de este lugar.

También se han realizado asociaciones de muestras sin que se conozca su origen como pueden ser la M16, M19 y M27; o se han encontrado diferentes orígenes para piezas similares, como la M15, M17 y M20 que se sitúan en Telixtlahuaca pero son semejantes a otra muestra proveniente de Etlá. Esto último lleva a suponer en primer lugar un esparcimiento de las piezas a lo largo del territorio unido a un cambio de materiales en la fabricación o a un intercambio de las técnicas entre artesanos.

Finalmente se han visto piezas provenientes del mismo lugar pero que estilísticamente no poseen características similares como la M35 y M48 de S.J. Guelavia, que además tampoco se parecen a la M3 o M5 también de ese lugar.

1.7. Conclusiones

Se ha llevado a cabo el estudio de la composición elemental de 54 piezas cerámicas zapotecas – urnas funerarias-, procedentes del Royal Ontario Museum de Canadá que fueron consideradas “falsas” en base a criterios estilísticos y/o luminiscentes. Para ello, se ha empleado La técnica aplicada a tal efecto ha sido PIXE.

PIXE es una técnica multielemental y muy rápida, muy útil en el análisis de restos arqueológicos. La técnica es no destructiva; en este caso no se ha podido hablar de no invasividad debido a la necesidad de trabajar con una matriz cerámica homogénea y obtener resultados representativos de la urna y no de su superficie.

Esta técnica ha arrojado un gran número de datos en forma de concentraciones elementales: Una matriz de cerca de 20 elementos detectados para cada muestra en una sola medida por 54 muestras. Este número de datos resulta complicado de analizar tal cual se obtiene por lo que con el fin de observar cómo se agrupan las muestras en base a su composición química se ha debido recurrir al análisis estadístico multivariable en sus formas de Análisis Cluster y Análisis de Componentes Principales.

Los resultados de este estudio han establecido un total de cuatro grupos de piezas principales en función de las analogías químicas existentes entre ellas.

Dentro de cada uno de estos grupos se han considerado las distintas procedencias y estilos de las piezas de tal manera que ha sido posible asociar algunas cerámicas a otras y establecer que algunas manufacturas emplearon distintos materiales para

fabricar piezas semejantes o materiales semejantes para la fabricación de piezas estilísticamente muy distintas.

Ello lleva a considerar los análisis químicos como fundamentales para establecer semejanzas entre piezas, aportando éstos criterios objetivos frente a la discriminación meramente iconográfica.

No obstante, es deseable una profundización en temas relativos a la autenticidad de piezas cerámicas basadas en estudios que tomen en consideración pruebas de Termoluminiscencia y difracción de rayos-X (XRD) junto los análisis químicos tipo PIXE.

1.8. Artículos y posters generados a partir del capítulo.

Posters:

A study of production and manufacture study of pottery fakes by PIXE: The case of the Zapotec Urns from the Rickards Collection.

H. Calvo del Castillo, J.L. Ruvalcaba Sil, T. Calderon, A. Sellen.

17th International Conference on Ion Beam Analysis, 2005 – Sevilla.

Artículos:

A study of production and manufacture study of pottery fakes by PIXE: The case of the Zapotec Urns.

H. Calvo del Castillo, J.L. Ruvalcaba Sil, T. Calderon, A. Sellen. (No publicado)

Bibliografía

J.F. Hair (Jr), R.E. Anderson, W.C. Black, Análisis Multivariante, Prentice Hall, México (1999).

Parte III, 2. Metal y Esmalte

2. Metal y esmalte: Pieza metálica esmaltada

2.1. Introducción

2.1.a. Descripción del objeto

Se dispone de muy poca información acerca de esta pieza, un marco de un espejo o plato *cloissonné*, encontrado por arrastre del mar en el Golfo de California (Guerrero Negro). Conservadores y arqueólogos apuntan que podría ser mudéjar, árabe u oriental y provenir de uno de los múltiples naufragios registrados en la zona en época colonial. Actualmente, se encuentra bajo la custodia del INAH (Instituto Nacional de Antropología e Historia de México), tras su limpieza y estabilización, para su montaje en museo.



Figura 1. Vista anterior del objeto.

El objeto se describe¹ como un fragmento de marco metálico esmaltado posiblemente circular de dimensiones 23,5 x 14,5 cm y grosor 1,69 cm. Muestra un diseño complejo de repeticiones, alternancia e intercambio de elementos decorativos geométricos y formas vegetales.

Su perfil es mixtilíneo y posee cuatro crestas (punto a, figura 1) de curva rebajada coincidentes con decoración de flores de diez pétalos (punto b, figura 1) que se alternan en rojo y amarillo entre diseños ovalados. Adyacente a esta zona existe una franja de elementos amorfos, semejante al diseño de *nubes* en cerámica oriental (punto c, figura 1), seguido de un segmento con líneas verticales y una cenefa de triángulos (punto d, figura 1). En el diámetro menor existe una franja con distribución consecutiva de elementos a la manera de ganchos verticales (punto d, figura 1).



Figura 2. Vista posterior del objeto.

A pesar de que en la parte posterior del objeto se observan también dibujos trazados semejantes a los de la filigrana de la parte anterior (*nubes*), no parece haber a simple vista esmalte en esta zona.

En un estudio paralelo³ a nuestras primeras medidas sobre el objeto, llevado a cabo por el INAH sobre un fragmento –el que se observa al lado del mismo en (figura 1, 2)-, se tomaron fotografías digitales a un aumento 5X y Difracción de Rayos-X. No conocimos los resultados de estos estudios hasta haber obtenido los resultados nuestras primeras medidas.

Aunque los arqueólogos y conservadores coincidieron en la ausencia de esmalte en la parte posterior del objeto, la fotografía digital pareció revelar la existencia de esmalte en ambas caras del mismo. Los resultados XRD no arrojaron resultados muy concluyentes (estructura cristalina para el esmalte tipo monoclinico, semejante a la de un vanadato de hierro y cromo, y subproductos de degradación superficial del hierro y materiales de organismos vivos como oxalato de hierro).

Se tomaron cuatro muestras de la pieza, situadas en los extremos de la misma, tal y como señala la fotografía. En el (apéndice 2, punto 2.1) pueden encontrarse más fotografías al estereoscopio.

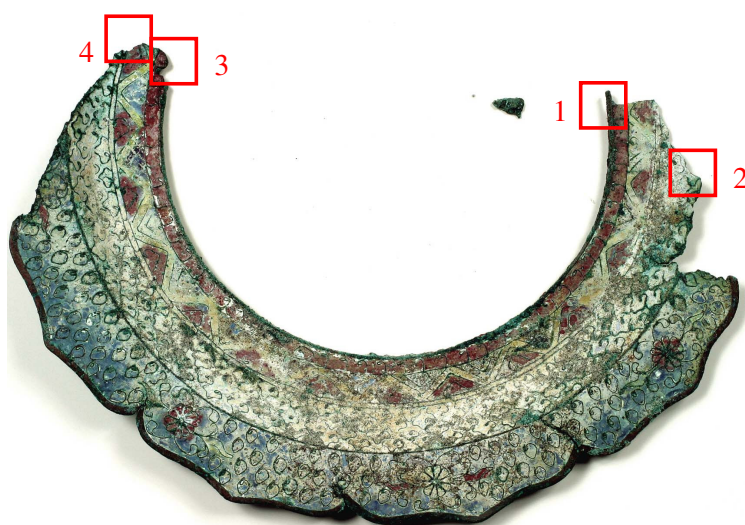


Figura 3. Zonas de toma de muestra.

Las imágenes al estereoscopio de una muestra del objeto ha permitido confirmar la presencia de esmalte en ambas caras del material tal y como apuntó el estudio paralelo (figura 4).

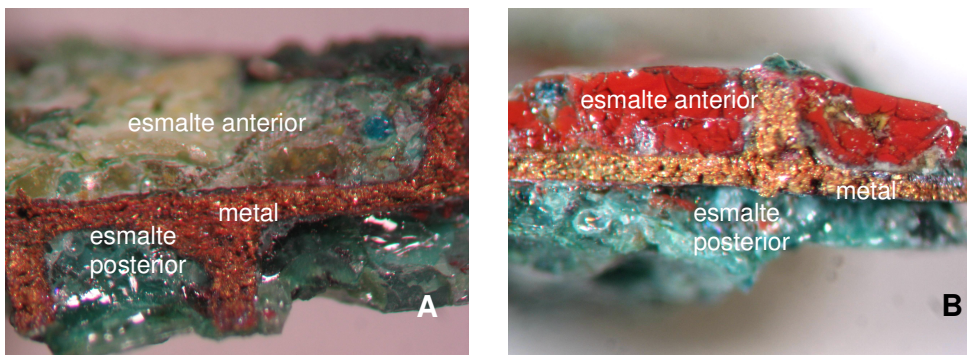


Figura 4. A) Muestra nº3 vista lateral 40x B) Muestra nº3 vista lateral 40x. Fotografías tomadas en el estereoscopio del Instituto de Investigaciones Estéticas de la Universidad Nacional Autónoma de México.

En ambas imágenes puede observarse de arriba a abajo la capa de esmalte anterior; de color blanco y verdoso en (A) y de color rojo en (B), seguida del perfil de la lámina de metal en color dorado-rojizo que se extiende en una franja horizontal. Se observan asimismo tabiques que conforman la filigrana (las formas de nube, ganchos o flores que contienen el esmalte). Para la figura (A) aparecen dos tabiques conteniendo esmalte verdoso en la parte inferior y otro más en la parte superior. En la figura (B) aparece un tabique conteniendo el esmalte rojo de la parte anterior del objeto. El esmalte de la parte posterior de la figura (B) resulta igual que en la (A) de color verde.

La técnica de manufactura parece ser *cloissonné*. Los objetos cloissonné consisten de una parte metálica en cuya parte anterior se observa una filigrana metálica empleada para contener esmalte de distintos colores. En esta técnica la filigrana es añadida por soldadura o mediante la adición de algún tipo de goma. El esmalte se suele aplicar bien en solución vítrea pulverizada o en pasta y requiere de varias horneadas.

Para este objeto el cloissonné aparece en ambas caras.

2.1.b. Descripción del lugar donde se encontró el objeto.

De acuerdo con el informe del proyecto² “Galeón de Manila en México, Reconocimiento arqueológico Fase III y IV, Baja California, México” elaborado por la arqueóloga Luz María Mejía en Octubre de 2005, el objeto se localizó en la provincia geomorfológica de Llano del Berrendo entre la Sierra de San Borja (Cordillera Peninsular) al NO y la Sierra del Vizcaíno de San Andrés al SE en la bahía de Sebastián Vizcaíno en Guerrero Negro.



Figura 5. Situación de Guerrero Negro en el mapa de México.

La zona es una costa de barra arenosa donde existen tanto depósitos de tipo marino como eólicos (dunas móviles de tipo *barjan* –en forma de media luna- que separan las lagunas de Guerrero Negro y Manuela). El objeto fue encontrado en la zona de playa y fuera del área de dunas al barrer la superficie con un detector de metales de alcance aprox. 10 cm de profundidad, en el sitio LGN32 ubicado en las coordenadas UTM E 785123 y N 311593.



Figura 6. Localización del objeto.

Asociado al objeto (aparentemente un fragmento de plato o marco de espejo) se encontraron láminas de plomo, cobre y una cuchara de plata, además de fragmentos de porcelana y bloques de cera. La aparición de plomo junto con todo lo anterior apunta, de acuerdo con los arqueólogos, a que se trata de un objeto proveniente de uno de los naufragios.

2.2. Problemática de la pieza

2.2.a. Estado de la pieza

Debido a su alojamiento en un medio marino, la pieza ha sufrido un severo proceso de degradación tanto en su parte vítrea como en la metálica. En ambos materiales se contempla la acción del ambiente.

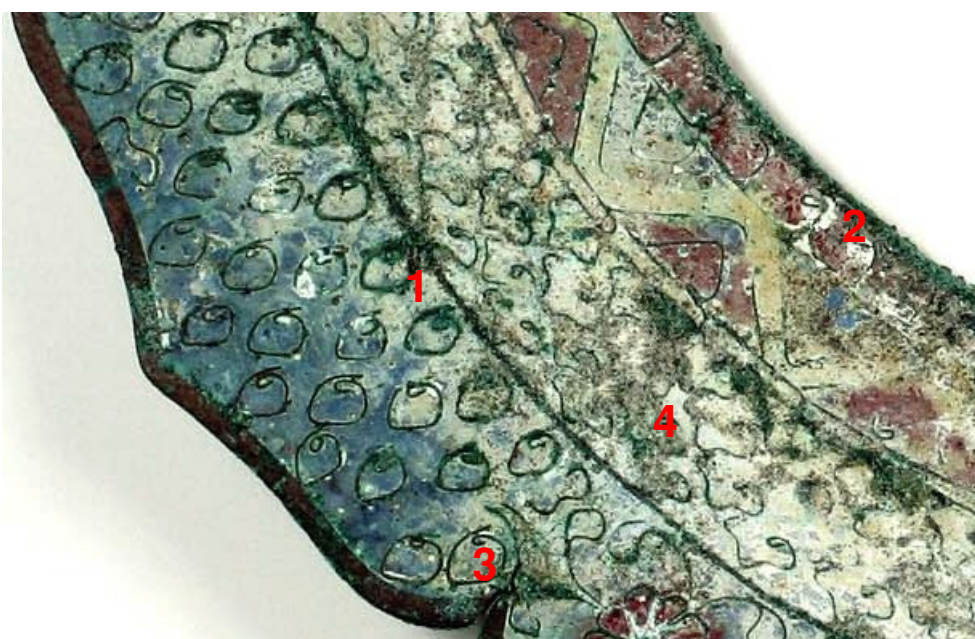


Figura 7. Detalle de la cara anterior del objeto.

La parte anterior del objeto presenta esmaltes de distintos colores; amarillo, azul, blanco y rojo, en distintos estados de degradación. Los dibujos que forman los rebordes metálicos constituyen un punto donde la degradación es mayor (punto 1, figura 7). Parece existir una superposición de colores (punto 2, figura 7) de tal manera que a veces el rojo estaría debajo del blanco pero otras sucedería al contrario. El metal presenta fisuras y se encuentra muy oxidado (punto 3, figura 7). Se observan también sales o minerales sobre la superficie del objeto (punto 4, figura 7).



Figura 8. Detalle de la parte posterior del objeto.

La parte posterior del objeto (figura 8) presenta aparentemente un estado de degradación más uniforme en apariencia. Se observan lo que pueden ser productos de corrosión del cobre (óxidos), así como posiblemente cloruros. La superficie es muy irregular.

Una observación más detenida de las muestras tomadas del objeto al estereoscopio ha mostrado superficies irregulares y productos de degradación.

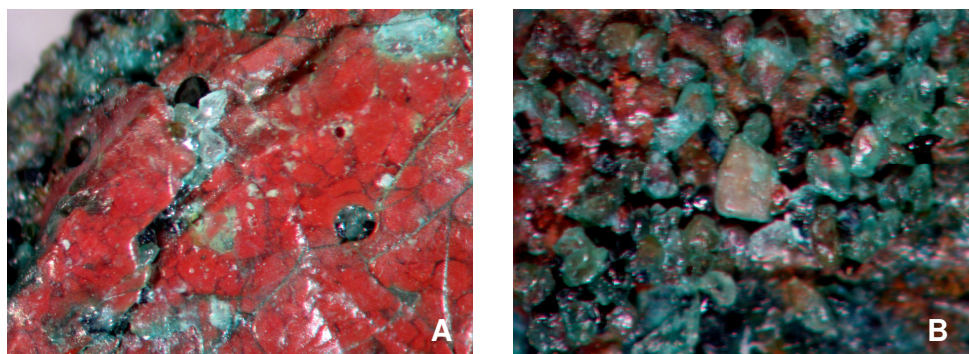


Figura 9. A) Muestra nº4 vista anterior 40x. B) Muestra nº1 vista posterior 66x. . Fotografías tomadas con el estereoscopio del Instituto de Investigaciones Estéticas, Universidad Nacional Autónoma de México.

La muestra nº4 posee una capa de esmalte rojo en la cara anterior y otra de esmalte verdoso en la posterior. En medio se sitúa el latón. La (figura 9, A) muestra en la cara anterior de ésta el esmalte rojo bastante deteriorado. La cristalización de sales en los poros ha originado la fractura del mismo y es posible observar el craquelado de su superficie.

La muestra nº1 consta de dos fragmentos que se corresponden con el borde de la pieza. Su superficie es muy poco homogénea tanto en la parte anterior como en la posterior. En la (figura 9, B) se observa una gran cantidad de granos de aspecto cristalino. (Probablemente sales y esmalte muy deteriorado).

La heterogeneidad de la pieza no se extiende únicamente a la superficie de la misma. Las imágenes SEM y los análisis EDS realizados sobre las muestras revelan lo heterogéneo de los materiales también al interior, tal y como puede observarse en las siguientes imágenes.

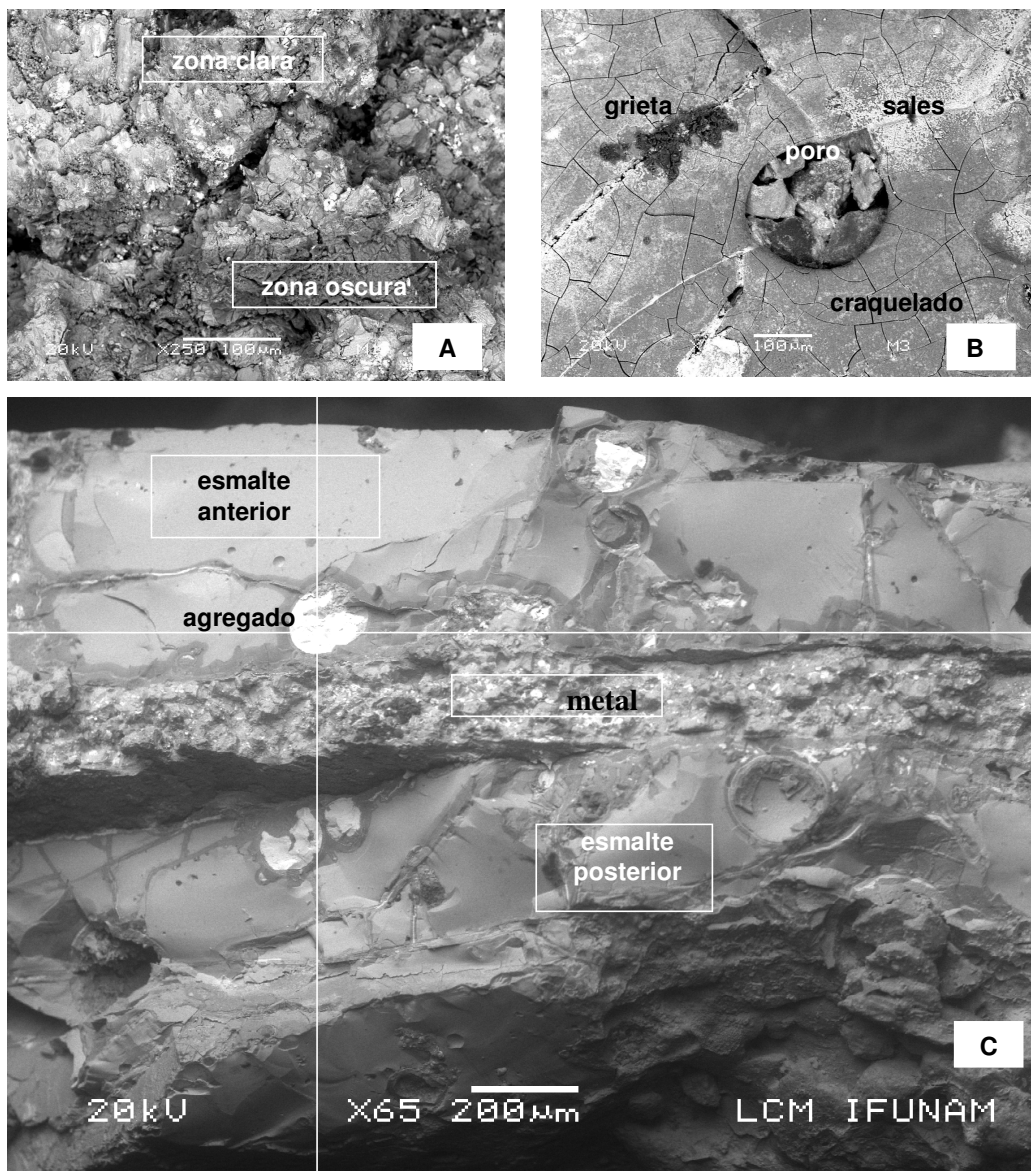


Figura 10. A) Imagen SEM del metal en la muestra n°1 (SEM JEOL JSM-6460LV INAH). B) SEM acercamiento de la muestra n°3 (SEM JEOL JSM-6460LV INAH). C) Imagen SEM del perfil de la muestra n°4. (SEM JEOL JSM-5600LV IFUNAM)

Los resultados de microscopía electrónica se conocieron a la par que las primeras medidas PIXE realizadas sobre el objeto. La (figura 10, A) es una imagen tomada del metal para la muestra n°1. Los análisis químicos EDS han revelado composiciones poco uniformes de la zona clara a la zona oscura marcadas sobre la figura. Como ejemplo, en la zona clara de la muestra se ha detectado una razón de concentraciones %w-w cobre/zinc = 2,5 que difiere de la zona oscura (cobre/zinc = 0,3).

La (figura 10, B), muestra el craquelado del esmalte rojo, así como grietas y poros de tamaño considerable y sales en la superficie. Los análisis EDS de algunos materiales que emergen del poro indican la presencia de productos derivados de la composición del esmalte, mientras que otros parecen contener más metales como cobre, titanio o hierro.

La (figura 10, C) muestra el perfil de la muestra nº4 En los esmaltes se distinguen agregados blancos en forma esférica, rodeadas de material oscuro. Un mapeo EDS realizado sobre el agregado indicado en la imagen, ha mostrado una elevada concentración de cobre, plomo y cloro en su interior y algo de titanio. Las zonas oscuras que rodean estos agregados contienen sin embargo cobre y zinc pero nada de plomo.

2.2.b. Análisis de la pieza

Tal y como se ha ido viendo a lo largo de la introducción, se tomaron fotografías de cuatro muestras de la pieza al estereoscopio, que posteriormente fueron analizadas por microscopia electrónica SEM/EDS. El objeto de estos análisis fue el de conocer el estado del objeto y observar la homogeneidad de sus materiales. Todo ello tuvo lugar en paralelo a los análisis en el acelerador de partículas.

Con el objeto de identificar los materiales que componen esta pieza se ha realizado un primer análisis XRF, PIXE y de RBS sobre el objeto, esperando obtener información que permita situarla en una época o asociarla a una cultura de acuerdo con el uso de los óxidos en vidriados a lo largo del tiempo y de las proporciones en aleaciones metálicas históricas.

La técnica PIXE se ha empleado para conocer la composición elemental del metal y del esmalte, y RBS ha contribuido a observar el grado de degradación de la pieza a través de la relación entre las concentraciones de metal y de oxígeno presentes en la aleación metálica. XRF ha aportado algo más de información

acerca de la composición del metal. Las pruebas PIXE y RBS se han llevado a cabo en el acelerador de partículas Pelletron de 3MV del IFUNAM. Las medidas de fluorescencia, se han realizado con el dispositivo portátil desarrollado también en el IFUNAM.

El análisis cuantitativo de las piezas ha planteado problemas con las técnicas mencionadas debido a la poca homogeneidad del material, tal y como han mostrado las imágenes y análisis por microscopia electrónica SEM/EDS, del Laboratorio Central de Microscopia en el Instituto de Física UNAM y del laboratorio de Microscopía Electrónica de la Subdirección General de Laboratorios del INAH.

Un segundo objetivo del trabajo sobre esta pieza ha sido valorar el procedimiento de limpieza y estabilización de la misma, llevados a cabo tras los primeros análisis IBA. La limpieza, se realizó por inmersión en medio acuoso y fue seguida mediante un estudio de potenciometría (M. F. Salinas Nolasco, Laboratorio de Química INAH).

Los parámetros electroquímicos medidos durante dicha limpieza fueron el pH, el potencial de óxido-reducción, y la conductividad. El pH y el potencial de óxido-reducción mostraron una disminución observándose una constancia de magnitudes tras 70 días de lavado. La conductividad fue aumentando a lo largo del tiempo como consecuencia de la disolución de sales depositadas sobre el objeto.

De acuerdo con estos parámetros, la eficiencia del proceso de limpieza fue del 79,74%. Sólo fueron eliminadas sales solubles.

El proceso de estabilización de la pieza consistió en aplicación de Benzotriazol ($C_6H_5N_3$)^{4, 5, 6}. El Benzotriazol (BTA) fue propuesto en 1967 para el tratamiento de objetos metálicos afectados por la enfermedad del bronce (una pátina inestable resultado de la conversión del $CuCl_2$ –también inestable- en atacamita: $Cu_2Cl(OH)_3$). El objetivo de su aplicación es formar un film estable de complejos

de Cu(I) y Cu(II) con BTA sobre la superficie del objeto después de haber removido la pátina no deseada. El BTA se usa como inhibidor de la corrosión, formando dichos complejos preferentemente al Cu_2O o al CuO .

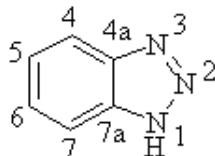


Figura 11. Molécula de benzotriazol.

Este compuesto, actúa como un ligando para el Cu(I) y Cu(II) a través de los pares electrónicos libres del nitrógeno, formando complejos Cu(I)BTA y Cu(II)BTA, cuyas estructuras no han sido totalmente determinadas, pero que originan un film polimérico inerte y térmicamente estable, insoluble al H_2O y a gran parte de los disolventes orgánicos.

Su actuación sobre el CuO resulta más lenta (24 horas) que sobre el Cu_2O (3 minutos). Se ha constatado que en presencia de Cu_2O , el BTA forma complejos de Cu(I) en primer lugar que se oxidan a Cu(II).



El análisis de tipo PIXE tras la limpieza ha servido no sólo para evaluar el método de limpieza sino también para identificar los componentes de los esmaltes y situar al objeto en un contexto temporal.

2.3. Experimental

2.3.a. Toma y preparación de muestras

i. Muestras

Como muestra para todas las medidas PIXE, RBS y XRF antes de la limpieza, se tomó el objeto completo tal cual fue encontrado en Guerrero Negro. Los análisis PIXE posteriores tuvieron lugar también sobre el objeto completo, limpio.

Para el análisis de microscopia SEM/EDS se tomaron cuatro muestras de zonas de los bordes, con el objetivo de obtener esmaltes de diferente tipo y metal que presentase aspectos distintos sin afectar a la lectura del objeto. (Las muestras no han sufrido ningún tipo de proceso de limpieza).

ii. Toma y preparación de muestras

En el caso de las medidas en acelerador (PIXE, RBS) y de XRF se situó el objeto en un soporte (trípode más pinzas) protegiéndolo con material acolchado para no lastimarlo. En el caso de SEM/EDS, se situaron las muestras sobre soportes metálicos de aluminio y se realizaron las medidas.

Las cuatro muestras para microscopía se extrajeron cuidadosamente con unos alicates. No se requirió ninguna preparación de las mismas.

2.3.b. Condiciones de medida y set-up

Las condiciones de medida y el set-up se describen en el (apéndice 2, punto 2.2) para las técnicas PIXE, RBS, XRF y microscopia electrónica. Los resultados de SEM/EDS se encuentran en el (apéndice 2, punto 2.3), los resultados XRF en el (apéndice 2, punto 2.4).

2.4. Resultados

2.4.a. Medidas RBS y PIXE antes de la limpieza.

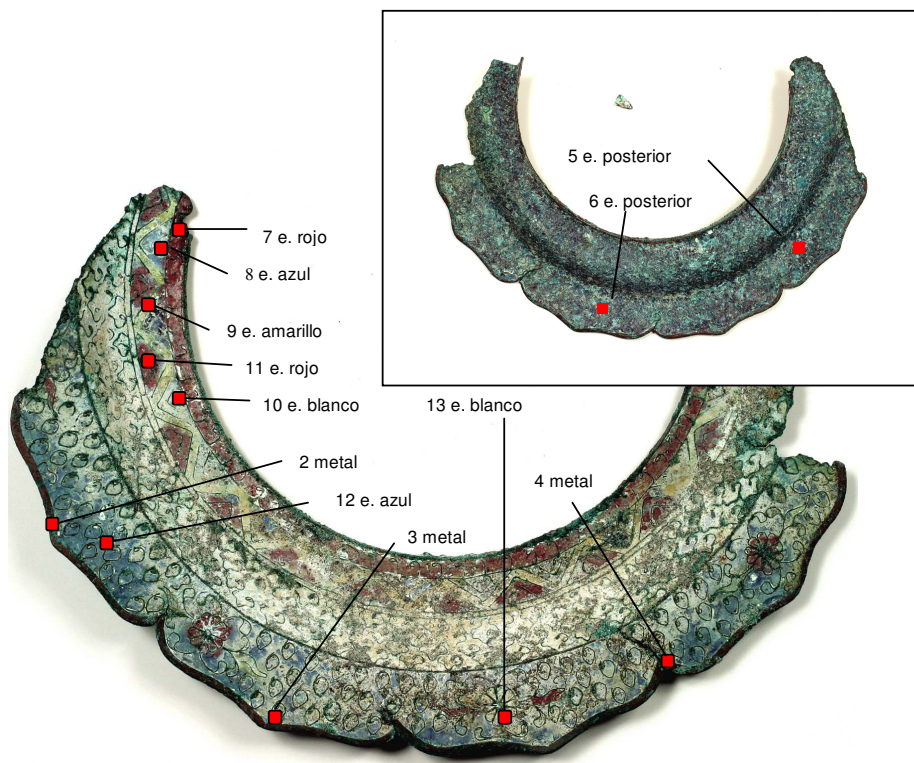


Figura 12. Vista anterior y posterior del objeto y puntos de medida.

i. Resultados RBS

Análisis del metal

La relación entre la concentración de metal y de oxígeno presente en los puntos de medida sobre la muestra, proporciona información acerca del estado de degradación del metal de la pieza. Una mayor cantidad de oxígeno implicará una mayor oxidación del mismo; un metal no-degradado no contiene oxígeno.

Esta relación, fue obtenida a través del cociente de alturas de los “escalones” correspondientes con metales y del “escalón” correspondiente al oxígeno en los espectros de RBS (figura 13).

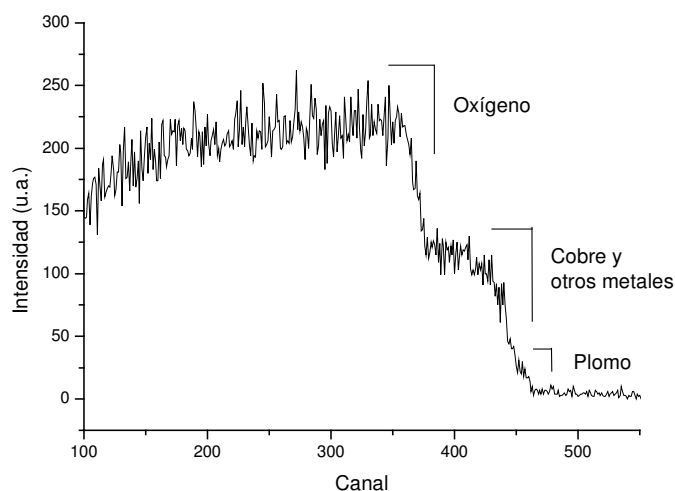


Figura 13. Espectro RBS correspondiente al punto de análisis #004 – metal parte anterior.

De acuerdo con la (figura 14), las medidas realizadas sobre metal en la parte anterior del objeto muestran una proporción de metal respecto al oxígeno superior a 2 en dos puntos (#2, #3) y cercana a uno para el punto (#4). Ello implica una mayor oxidación para (#2, #3) que para (#4). El punto (#4) se encuentra en una zona de fisura del material de manera que podría indicar que la fisura tuvo lugar posteriormente a la pérdida de esmalte en los bordes del objeto.

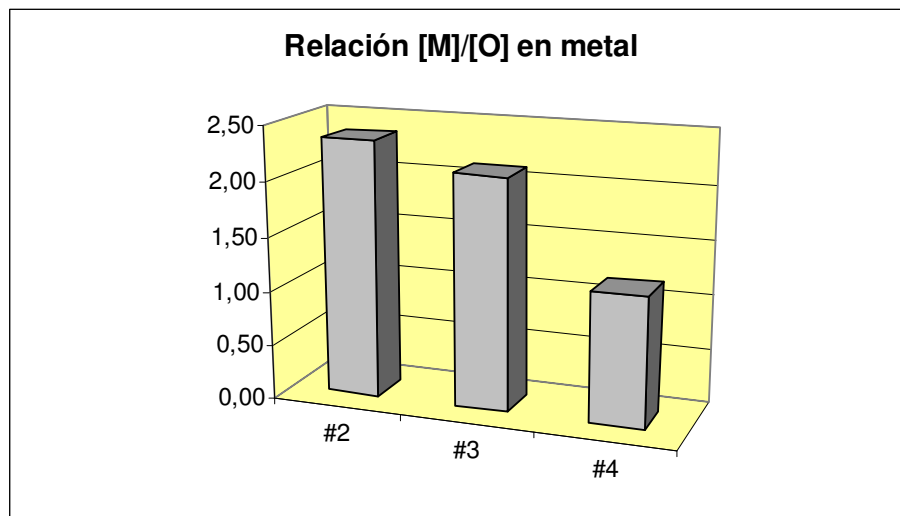


Figura 14. Relación de las concentraciones metal-oxígeno para los puntos analizados sobre el metal.

Análisis del esmalte

El análisis de la parte esmaltada con RBS no proporciona demasiada información. En lo que respecta a la relación metal-oxígeno se confirma lo que ya se sabía a través de los estudios paralelos (fotografías al estereoscopio y análisis SEM/EDS); que existe esmalte en la parte posterior, ya que los valores $[M]/[O]$ en esa zona son semejantes a los de los esmaltes de colores de la parte anterior (figura 15).

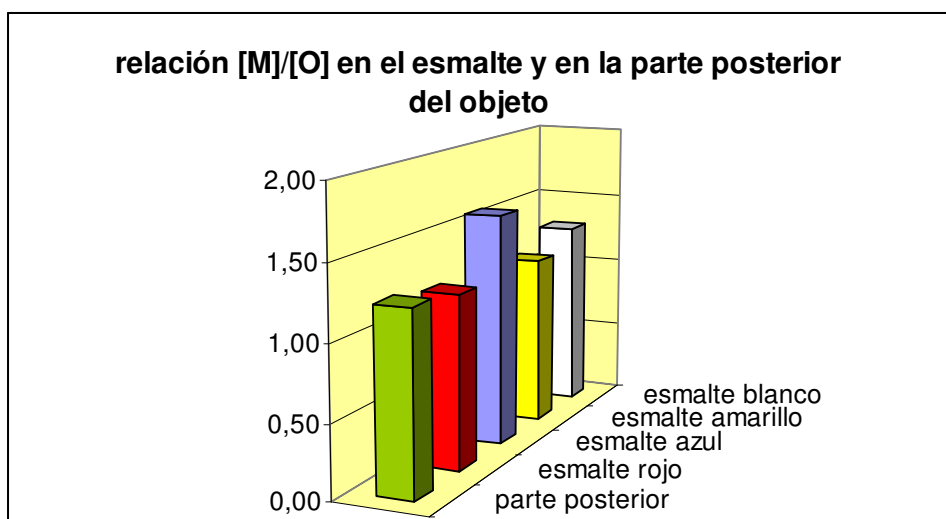


Figura 15. Relación de las concentraciones metal-oxígeno para los puntos analizados sobre la parte posterior y el esmalte.

Las medidas PIXE también confirman la presencia de esmalte en la parte posterior (ver apartado siguiente). Más detalles sobre las medidas RBS en el (apéndice 2, punto 2.5).

ii. Resultados PIXE

La cuantificación de los elementos en PIXE, que se realizó a partir de los espectros y haciendo uso de los programas AXIL, PIXEINTC y PIXEINTNEW, proporcionó los resultados de la tabla (apéndice 2, punto 2.6).

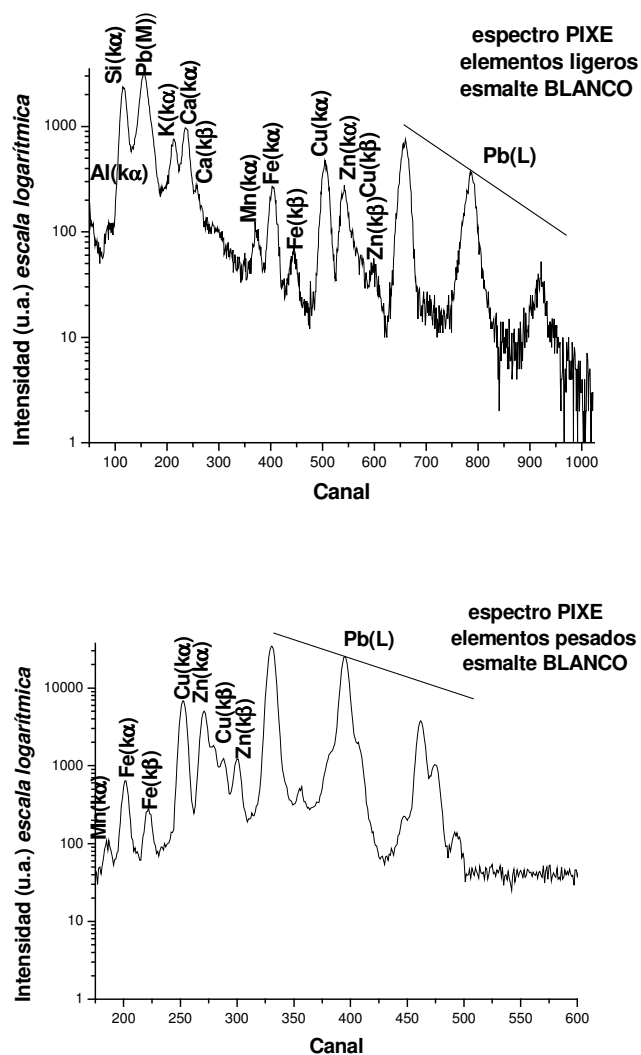


Figura 16. Ejemplo de espectros PIXE para un punto de medida sobre esmalte blanco.

Medidas sobre el metal

Con objeto de conocer la composición del metal, se llevaron a cabo medidas en los mismos puntos (#2, #3, #4) y al tiempo que se hicieron las medidas RBS. Los elementos en ellos detectados, pueden observarse en la (figura 16).

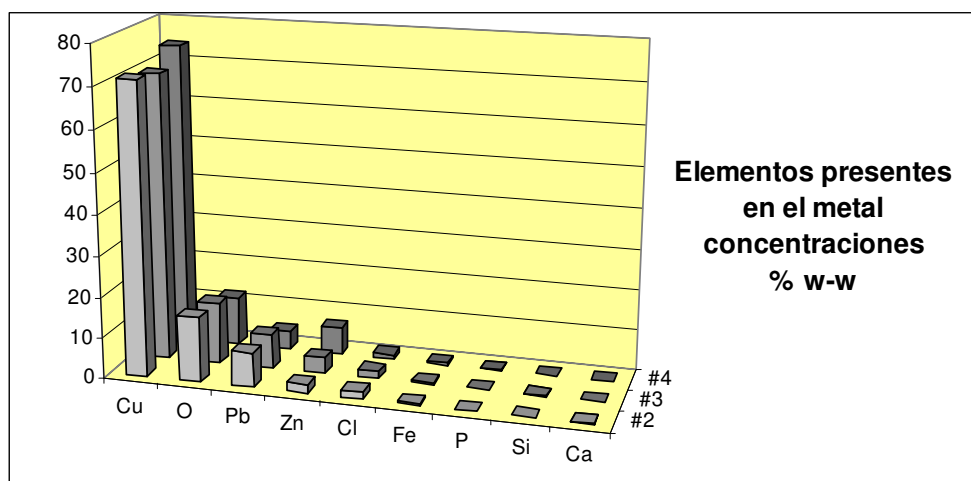


Figura 17. Concentración elemental para los puntos medidos sobre metal. Concentraciones w-w % $\pm 10\%$.

Los elementos predominantes en los puntos metálicos fueron el cobre, el plomo y el zinc, lo que indica que se trata de un latón. Los análisis SEM/EDS realizados y también los de XRF han mostrado estos elementos como mayoritarios.

La presencia de oxígeno denota la oxidación del latón. El punto (#4) posee menor concentración de oxígeno, lo que concuerda con los resultados obtenidos en RBS que concluían que la oxidación en este punto es menor.

PIXE no muestra una gran cantidad de hierro. Llama a atención la concentración de cloro que oscila entre un 1% y un 2% y se atribuye a la presencia de sales provenientes del medio marino y a los productos generados por su interacción con el cobre (cloruros y cloruros básicos de cobre), que son fruto de la degradación del mismo (enfermedad del bronce).

Medidas sobre los esmaltes en general

Las medidas PIXE sobre los esmaltes revelaron grandes cantidades de plomo; se puede decir por lo tanto que se trata de virios al plomo. Destacan aunque en menor medida las concentraciones de silicio y las de cobre en todos los esmaltes, y hay una menor cantidad de hierro y de zinc (figura 18).

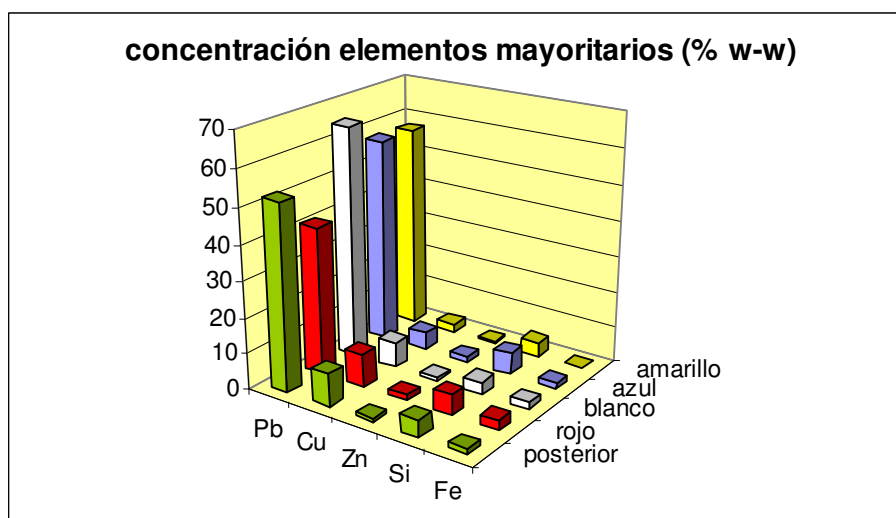


Figura 18. Concentración PIXE de los elementos mayoritarios para los puntos medidos sobre los esmaltes.

Entre los elementos minoritarios y traza en los esmaltes, llama la atención la notable presencia de cloro. La concentración de cloro parece mayor en la parte posterior del objeto que en la anterior.

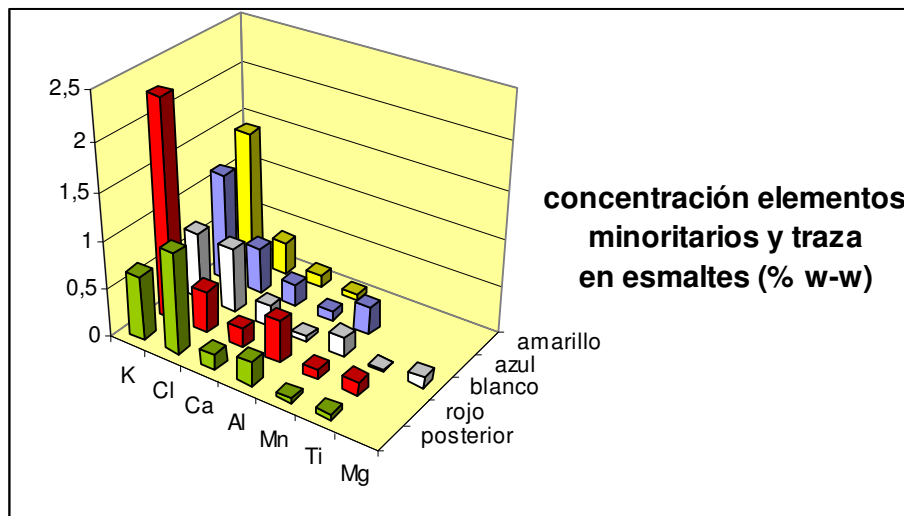


Figura 19. Concentración PIXE de elementos minoritarios y traza para los puntos medidos sobre los esmaltes.

Esmalte de color rojo

El esmalte de color rojo posee como todos los demás una gran cantidad de plomo y oxígeno. Al margen de estos elementos, que no se han dispuesto en la (figura 20), destaca la presencia de cobre y de hierro, que podrían relacionarse con la coloración de este material.

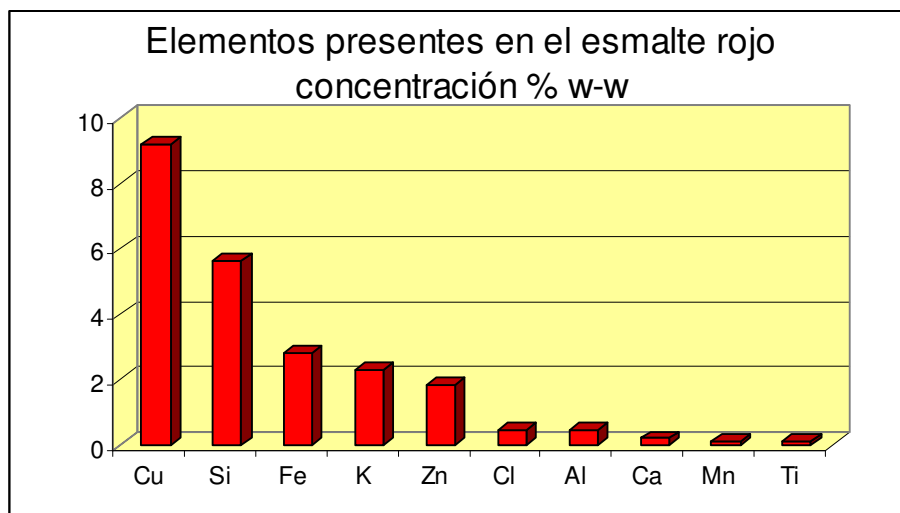


Figura 20. Concentraciones elementales PIXE para los puntos medidos sobre esmalte rojo.

El Cu_2O es un óxido que se obtiene en condiciones reductoras y posee color rojo. Por otra parte el Fe_2O_3 , es característico de condiciones oxidantes. Ambos óxidos no pueden encontrarse por lo tanto juntos, de manera que o bien la coloración se debe al Cu_2O y el hierro se encuentra en otra forma o viceversa.

Esmalte de color azul

El esmalte de color azul también es un vidrio de plomo. Además de estos elementos, parece contener cierta cantidad de cobre así como los elementos que se indica en la (figura 21).

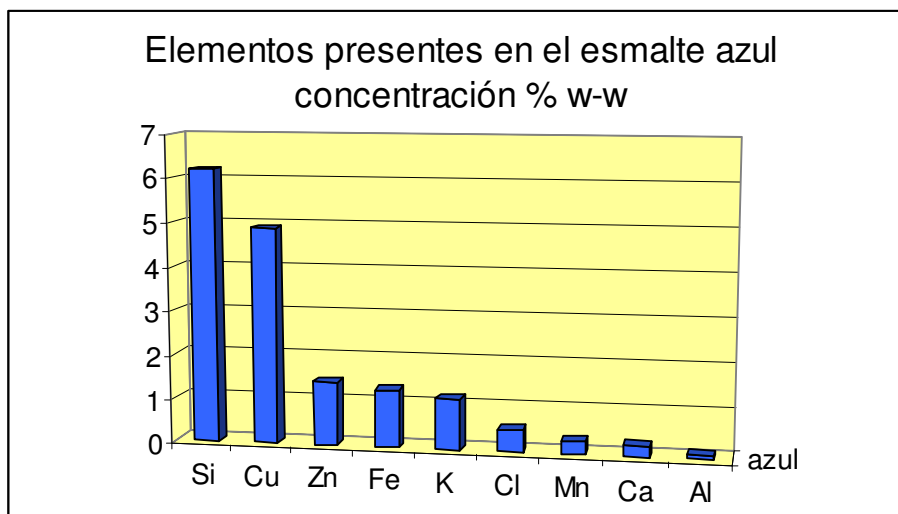


Figura 21. Concentraciones elementales PIXE para puntos medidos sobre esmalte azul.

Existen varios materiales que contienen los elementos presentes en el esmalte azul. No se discutirán en este apartado sino en el (apartado 2.5. Discusión de resultados). Baste decir que podría tratarse de un material colorante de base silicática o de algún compuesto del cobre.

Esmalte de color blanco

Salvo por una mayor presencia de plomo y el hecho de contiene magnesio, el esmalte blanco no muestra elementos que destaquen por encima de los esmaltes

de otros colores. Su contenido en zinc es semejante al de los demás de modo el ZnO no actuaría para proporcionar como colorante. El blanco podría deberse simplemente al óxido de plomo.

Esmalte de color amarillo

No se han encontrado elementos que puedan ser responsables del color amarillo.

Esmalte de color verde

La composición del esmalte de color verde se asemeja bastante a la del color rojo en lo que a elementos mayoritarios se refiere, conteniendo algo menos de hierro. Quizás el color pueda atribuirse a algún compuesto de cobre (II) que sería azulado mezclado con algún otro óxido.

2.4.b. Aspecto del objeto durante la limpieza



Figura 22. Vista del marco cloisonné durante su inmersión en agua destilada para su limpieza.

Algunos puntos de medida que parecían estar tomados sobre esmalte blanco, en realidad aparecieron de color amarillo (punto #13 medidas PIXE y RBS), y azul (punto #10 medidas PIXE y RBS) tal y como se observa en la (figura 23).



Figura 23. Puntos anteriormente considerados de esmalte blanco tras la limpieza.

La limpieza reveló colores mucho más vivos (figura 24) y el aspecto dorado del latón.



Figura 24. Parte posterior y anterior del objeto cloisonné.

En la siguiente figura se observan distintos detalles de la pieza al estereoscopio.

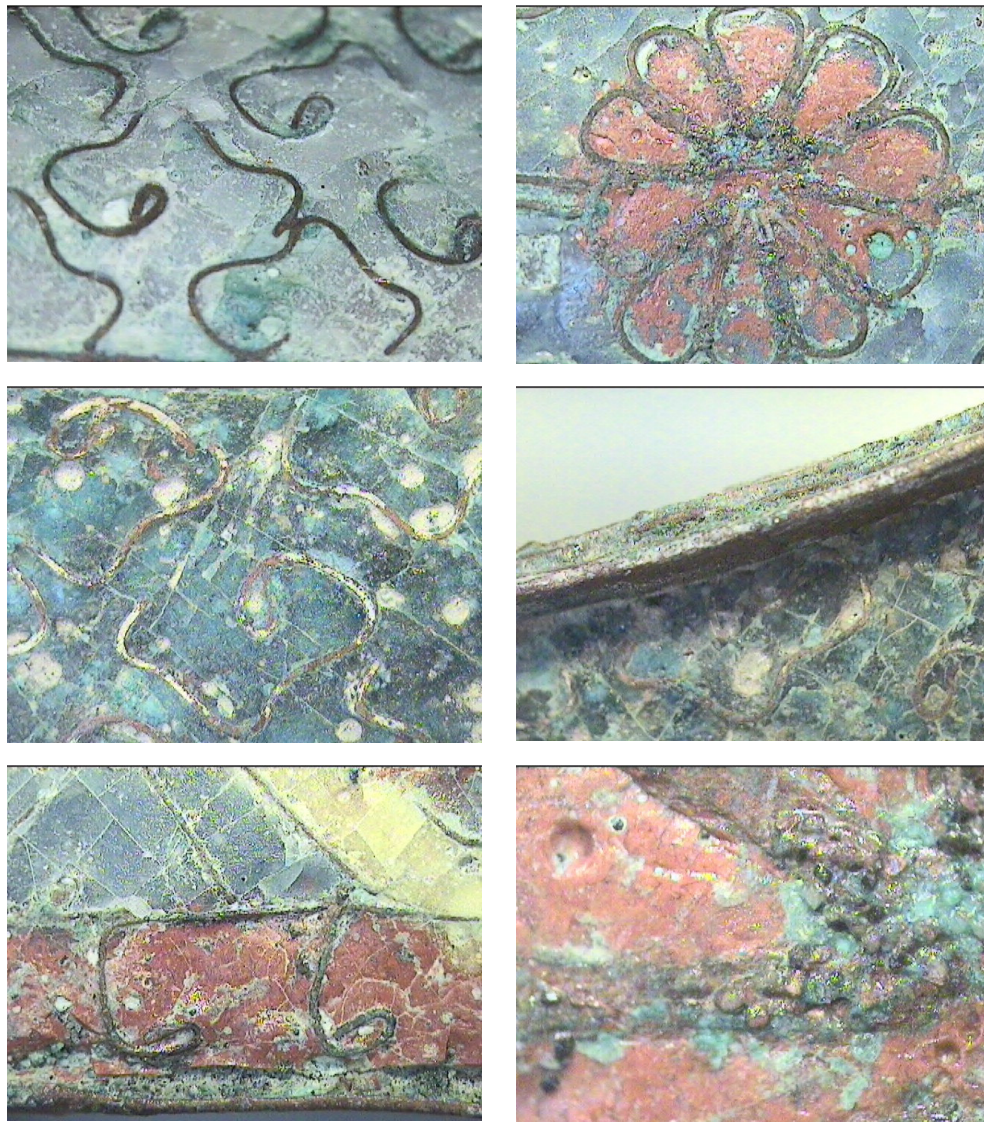


Figura 25. Detalles al estereoscopio del objeto cloisonné.

2.4.c. Medidas PIXE después de la limpieza.

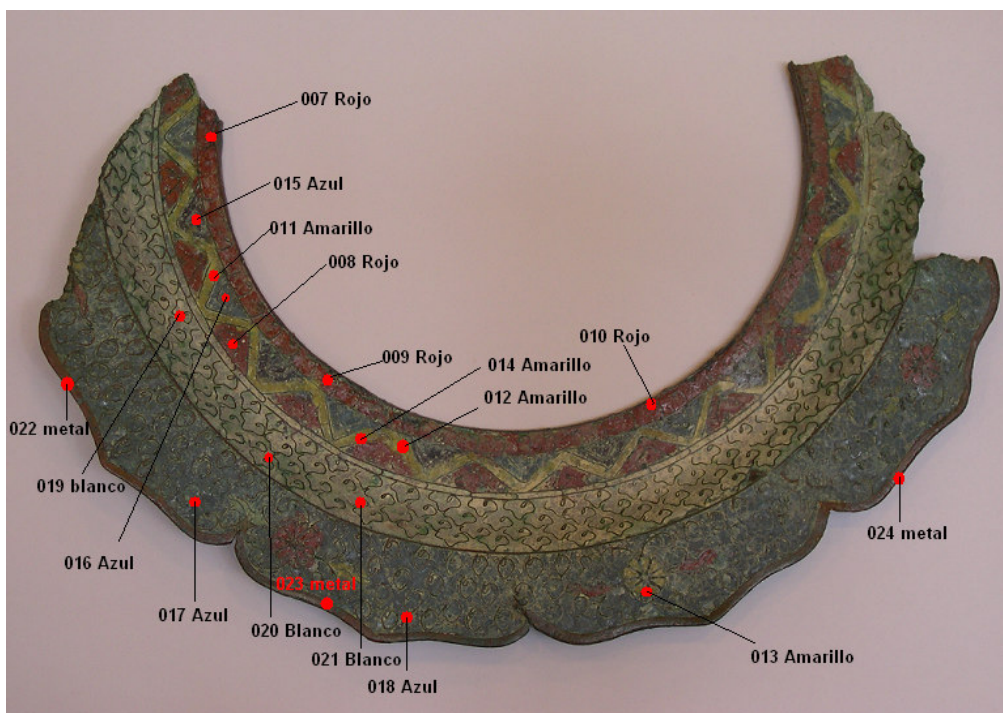


Figura 26. Imagen del objeto cloissonné tras la limpieza y puntos de medida.

Después de los tratamientos de limpieza y estabilización del objeto, se realizaron medidas PIXE sobre los puntos señalados en la (figura 26) y sobre tres puntos más en la parte posterior del objeto (L#025, L#026 y L#027) Los datos correspondientes a estas medidas se encuentran en el (apéndice 2, punto 2.7).

Medidas sobre el metal

Las medidas realizadas sobre el metal (L#022, L#023, L#024) revelan básicamente la misma información que antes de la limpieza; se trata de un latón (aleación de cobre, zinc y plomo), tal y como indican las concentraciones de elementos mayoritarios para las medidas tras la limpieza en la figura a continuación.

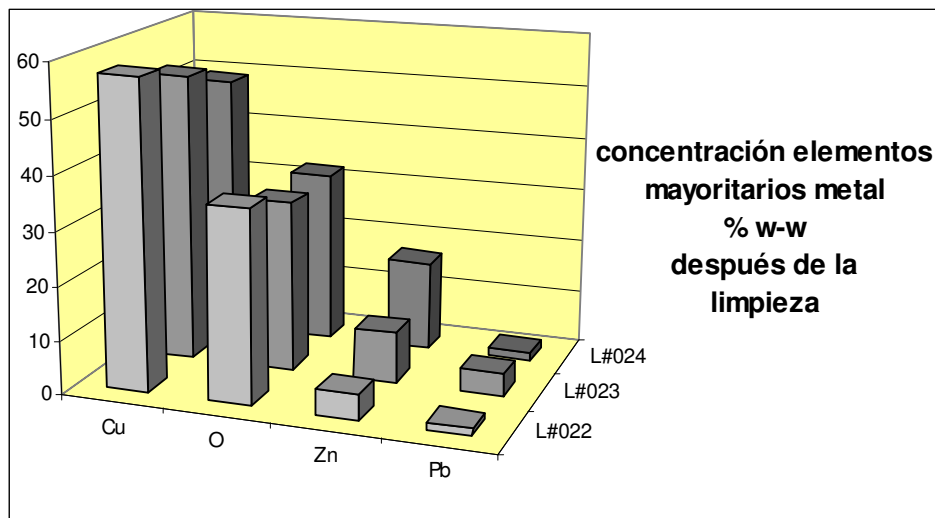


Figura 27. Concentración PIXE de los elementos mayoritarios en % w-w para los puntos medidos sobre metal (% w-w \pm 10%) después de la limpieza y estabilización del objeto.

El metal, que mostraba un cierto contenido en fósforo anteriormente al proceso de limpieza, no contiene fósforo en las nuevas medidas PIXE.

La diferencia entre la concentración de cloruros antes y después de la limpieza permite establecer la efectividad del método aplicado. En la (figura 28) es posible observar la sensible disminución de la concentración de éstos en los puntos de medida (L#022, L#023, L#024) que se corresponden respectivamente con los puntos (#2, #3, #4) de PIXE y RBS antes de haber realizado la limpieza.

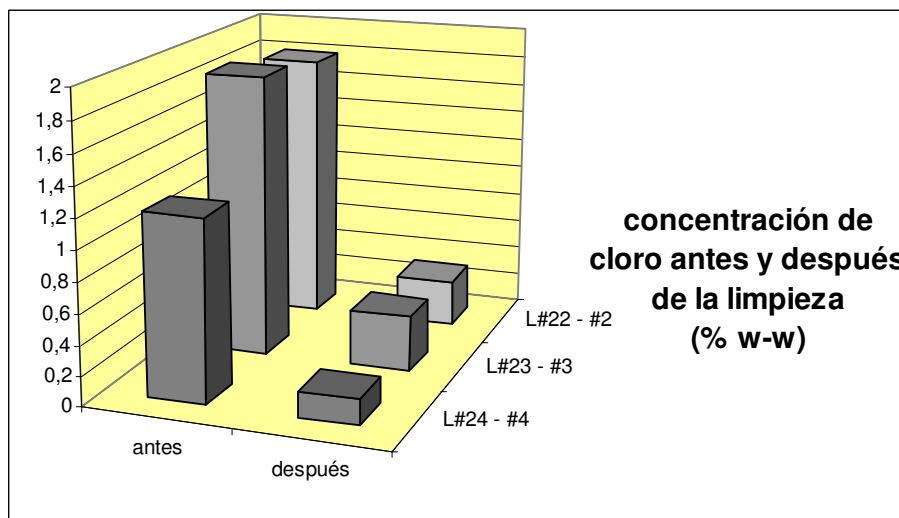


Figura 28. Concentración PIXE para el cloro en % w-w para los puntos medidos sobre metal (% w-w \pm 10%).

En media puede decirse que se ha eliminado un 83,4% en peso de cloro del metal.

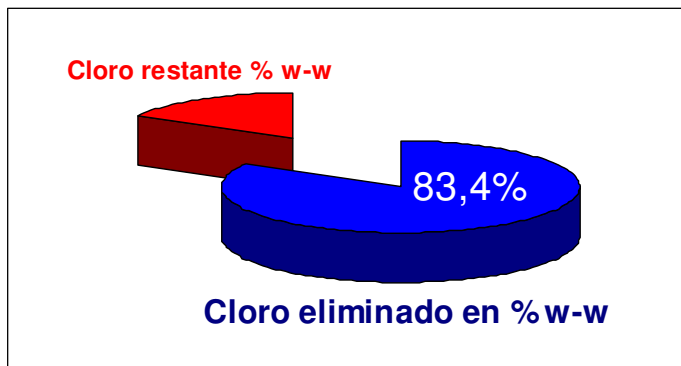


Figura 29. Eliminación de cloro en el metal en % w-w.

Medidas sobre el esmalte

Los resultados PIXE para los esmaltes han proporcionado mucha y mejor información tras la limpieza del objeto. El proceso de limpieza ha resultado ser muy efectivo en la remoción de cloro en esmaltes, no siendo posible detectar este elemento en este material (excepto en un caso).

En general, las medidas PIXE sobre los esmaltes indican nuevamente que son vidrios de plomo, aportando un nuevo matiz; el esmalte verdoso de la parte posterior del objeto contiene concentraciones menores de este elemento que el resto, tal y como se observa en la (figura 30).

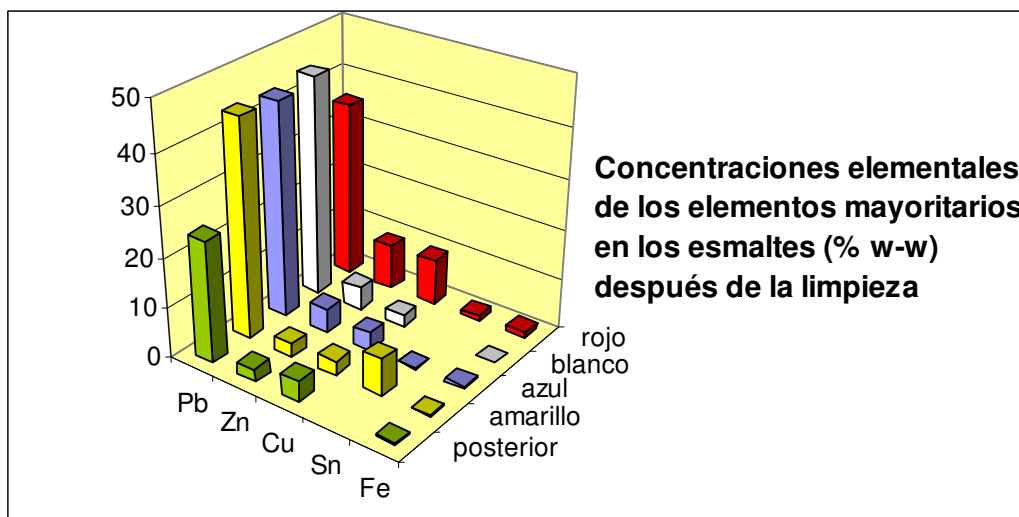


Figura 30. Concentración PIXE de elementos mayoritarios en % w-w para los puntos medidos sobre esmaltes (% w-w \pm 10%).

Todos los esmaltes contienen zinc, cobre y el hierro; para el esmalte rojo estos elementos aparecen en mayor concentración que para el resto. El estaño no aparece en todos ellos y es especialmente abundante en el esmalte de color amarillo.

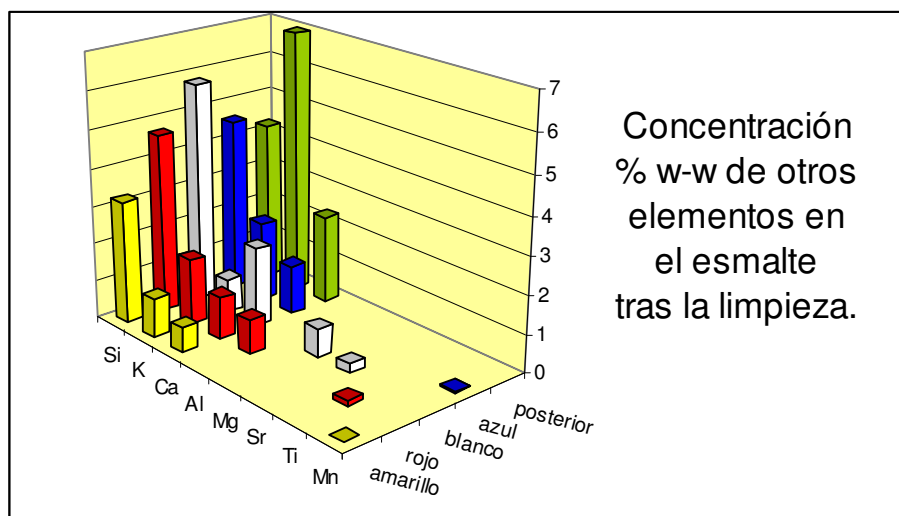


Figura 31. Concentración PIXE de otros elementos en % w-w para los puntos medidos sobre esmaltes (% w-w \pm 10%).

En la (figura 31) se observa que los esmaltes independientemente de su color contienen silicio, potasio y calcio, si bien la concentración de potasio resulta especialmente elevada para el esmalte verdoso de la parte posterior.

Esmalte de color rojo

En los espectros PIXE del esmalte rojo se encontraron elementos como silicio, calcio, manganeso, hierro, cobre, cinc, plomo y estaño tal y como muestra la figura a continuación.

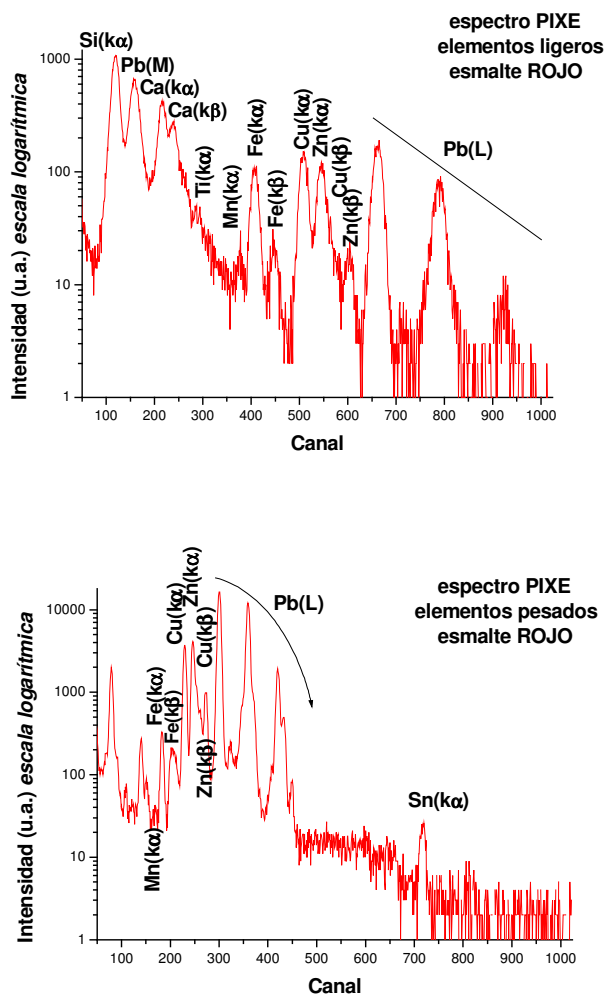


Figura 32. Espectros PIXE para un punto medido sobre esmalte rojo.

El esmalte rojo se caracteriza por contener cobre en concentraciones elevadas. La presencia de este elemento aparece en concentración semejante a la de zinc, y la de hierro es similar en todos los puntos de medida a la del estaño salvo en el (punto L#6) como se indica en la (figura 33).

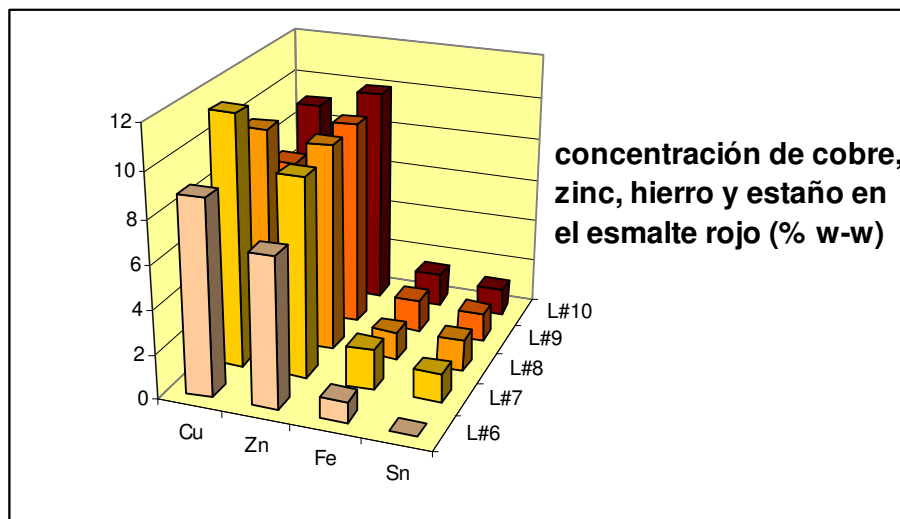


Figura 33. Concentración PIXE para el cobre, zinc, hierro y estaño en % w-w para los puntos medidos sobre esmalte rojo tras la limpieza (% w-w \pm 10%).

Cabe decir que tras la limpieza el titanio y el aluminio han desaparecido de todos los esmaltes a excepción de los esmaltes rojos. Además para los esmaltes rojos, la concentración de hierro se ha reducido en más de la mitad después de este proceso.

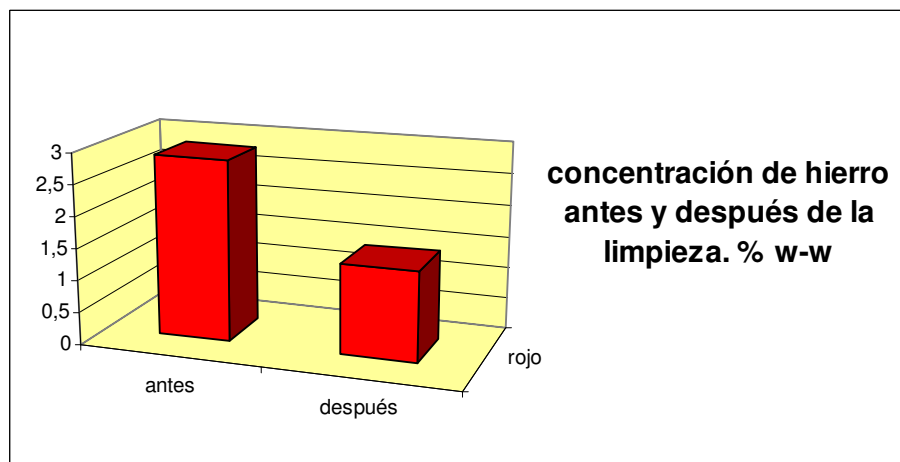


Figura 34. Concentración PIXE de hierro y estaño en % w-w para los puntos medidos sobre esmalte rojo antes y después de la limpieza (% w-w \pm 10%).

El color rojo del esmalte debe de estar relacionado con la presencia de cobre (Cu_2O), y no tanto con la de hierro, siendo el cobre el elemento colorante predominante en este esmalte. El zinc no proporcionaría color sino opacidad en su forma ZnO .

Esmalte amarillo

Tras la limpieza del objeto ha sido posible detectar la presencia de estaño, tal y como se observa en el espectro PIXE para elementos pesados en uno de los puntos de análisis de esmalte amarillo (figura 35).

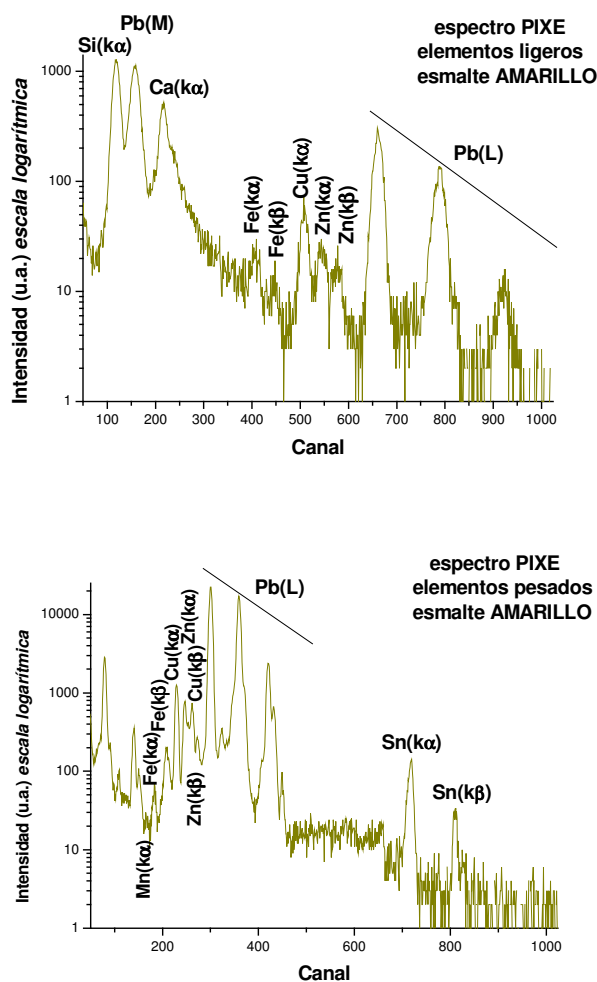


Figura 35. Espectros PIXE de un punto de medida sobre esmalte amarillo.

El esmalte amarillo se caracteriza básicamente por poseer concentraciones muy elevadas de este elemento, que sólo aparece en dos colores más; el rojo y el azul, en concentraciones mucho más pequeñas (figura 36).

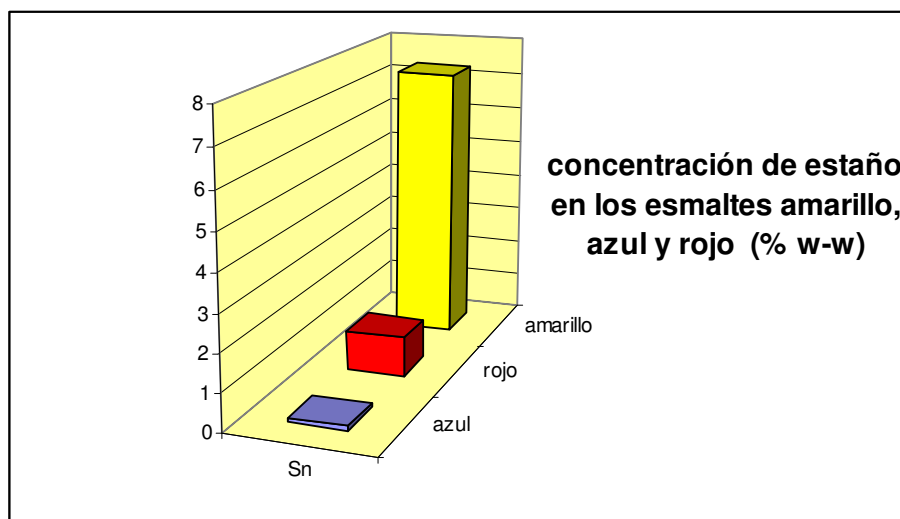


Figura 36. Concentración PIXE de estaño en % w-w ($\% \text{ w-w} \pm 10\%$) para los esmaltes amarillo, azul y rojo tras la limpieza ($\% \text{ w-w} \pm 10\%$).

El óxido de estaño forma un pigmento amarillo junto con el óxido de plomo denominado “amarillo de plomo y estaño”, dado que todos los esmaltes son vidrios al plomo, es probable que este compuesto otorgue el color amarillo al esmalte.

Esmalte azul

El esmalte azul contiene manganeso (0,06%) en dos de los cuatro puntos medidos. Además presenta los segundos valores mayores de hierro después del esmalte rojo. A parte del cobre, que tampoco se encuentra en una concentración mucho mayor que para otros esmaltes (y es bastante inferior a la presente en el esmalte rojo) no se observa a simple vista ningún elemento que por sí solo pueda proporcionar color azul.

Esmalte blanco

El esmalte blanco no presenta elementos destacados. La concentración de hierro es menor que para el resto de los esmaltes y la del cobre resulta asimismo baja. Lo más probable es el color blanco se deba, como se concluía en el análisis previo a la limpieza, a la presencia de PbO.

Esmalte posterior

Los espectros PIXE del esmalte verdoso posterior muestran la presencia de silicio, potasio, calcio, hierro, cobre, zinc y plomo.

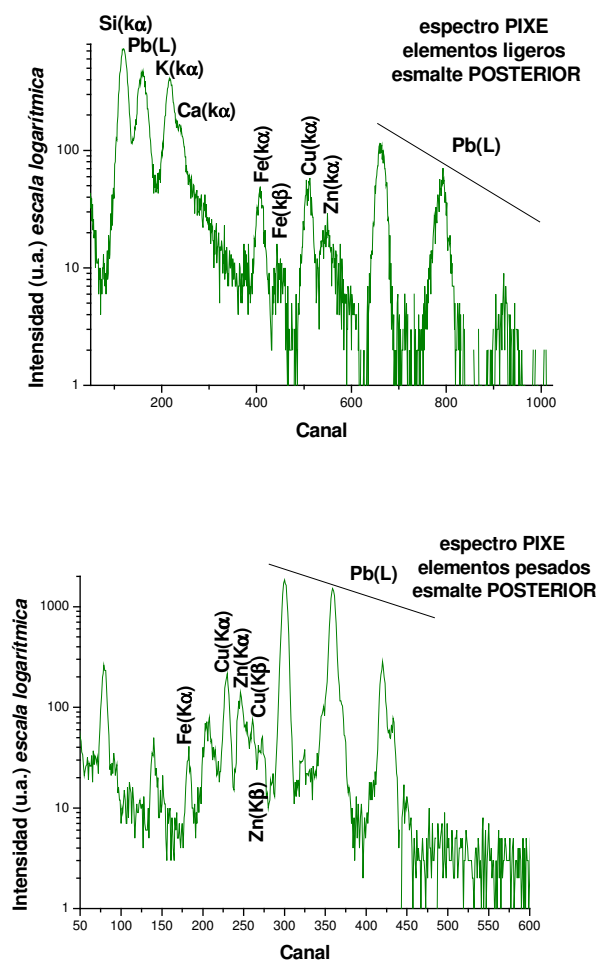


Figura 37. Espectros PIXE para un punto de medida sobre el esmalte verdoso posterior del objeto.

Estos esmaltes contienen menor cantidad de plomo que el resto de los esmaltes y mayor concentración de potasio en relación con las de la cara anterior.

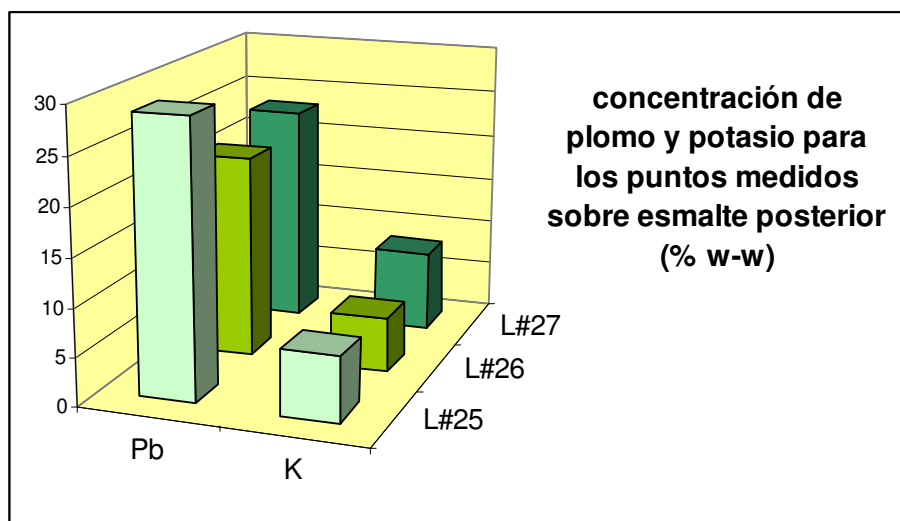


Figura 38. Concentración PIXE de plomo y potasio en % w-w (% w-w \pm 10%) para los puntos medidos sobre esmalte posterior después de la limpieza.

Es sabido que los esmaltes realizados con cenizas de plantas como fundentes poseen un color verdoso y altos contenidos en K_2O , frente a los que emplean trona (carbonatos de sodio) que contienen más sodio y poseen un aspecto más incoloro. Quizás la presencia del potasio otorgue a estos esmaltes el color verdoso.

2.5. Discusión de resultados

Las medidas (PIXE y RBS) realizadas sobre la pieza antes y después de su limpieza han revelado la presencia de esmalte en la parte posterior de la misma. Esta presencia, que no fue detectada a simple vista, ha sido corroborada por las imágenes tomadas al estereoscopio y en el microscopio SEM con los análisis EDS de las muestras tomadas.

La relación de concentración entre metales y oxígeno para los puntos medidos sobre la parte posterior del objeto con RBS, se asemejó a la obtenida para esmaltes en la parte anterior. En PIXE, las medidas también evidenciaron para esa zona composiciones más semejantes a los esmaltes que al metal.

De acuerdo con la arqueóloga y la restauradora involucradas en el proyecto (L. M. Mejía y K. Perdigón), el esmaltado por ambas caras es indicativo de que el fragmento cloissonné analizado pertenece, probablemente, a una pieza que posee un cierto valor.

La composición del metal con PIXE, que XRF y SEM/EDS ratificaron, se reveló básicamente como un latón de cobre, zinc, hierro y plomo. Los resultados cuantitativos PIXE, XRF y SEM/EDS no coincidieron probablemente debido a la distinta capacidad de penetración en las muestras y/o a la falta de homogeneidad de la pieza.

El esmalte resultó poco homogéneo visto en el SEM, mostrando la presencia de burbujas aparentemente vacías y agregados de alto contenido metálicos. Estos agregados, mostraron un alto contenido en cobre, plomo, cloro y algo de titanio; es improbable que estos agregados provengan del metal ya que en éste la

concentración de plomo por ejemplo es mucho menor. Podrían atribuirse quizás, a la heterogeneidad de la mezcla de óxidos empleada para los vidriados.

Alrededor de estos agregados parecen existir concentraciones elevadas de material rico en cobre, zinc y cloro que se extienden por distintos “camino” dentro del esmalte. Este material parece asemejarse más a la composición encontrada para el metal. Dada su aparente difusión a lo largo de la interfase metal – esmalte, y a las temperaturas de cocción aproximadas de los esmaltes, podría haber tenido lugar la fusión parcial de la aleación metálica. Entonces, aprovechando dichos “camino” y la interfase de los agregados con el esmalte, el metal líquido habría transitado hacia el interior del esmalte durante la cocción. En este sentido sería deseable la realización de más medidas y el estudio detallado del metal para poder probar este hecho, que en principio parece el más plausible [†].

Podría ser ésta la causa de la dificultad en la cuantificación PIXE mediante el programa PIXE INT NEW, ya que éste supone la homogeneidad de los materiales. Quizás también haya influido la falta de homogeneidad debido a productos de degradación en la superficie del objeto.

La superficie de los esmaltes aparece craquelada, con poros y grietas. Se han analizado los productos de corrosión emergentes de uno de los poros con SEM/EDS encontrándose diferentes composiciones que incluyen elementos posiblemente provenientes del metal (titanio, hierro, cobre, zinc, magnesio, plomo) y otros presentes en el esmalte (silicio, aluminio), entre otros. En la grieta sorprendió la presencia de azufre cuyo origen se desconoce.

Básicamente existen cuatro tipos de vidrios y esmaltes: Los que contienen silicatos y sodio, los que en lugar de sodio incluyen considerables cantidades de potasio, los de boro y los vidrios al plomo.

[†] Comunicación personal del Dr. Víctor López Serrano, Centro de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM)

Los análisis PIXE tanto antes como después de la limpieza, revelaron vidriados con elevadas cantidades de plomo en general. El uso de óxidos de plomo (PbO) en vidrios, es noto desde la antigüedad, conociéndose ya en época mesopotámica; hoy en día sin embargo, no es habitualmente empleado en esmaltes por la toxicidad de los compuestos de plomo empleados para su obtención.

Aunque la técnica PIXE no ha permitido la detección de sodio en los esmaltes por el rango de energía de rayos-X de los detectores, tampoco éste ha aparecido en los análisis SEM/EDS, donde sí sería identificable. Lo mismo ocurre con el boro.

En cuanto a la presencia de potasio resulta mucho menor (2% en peso) que el plomo. Ésta es una cantidad pequeña aun cuando se tiene en cuenta que en los vidriados potásicos el contenido en potasio es menor que en los vidrios ⁷.

Dada la nula presencia de sodio y boro, y existiendo una menor concentración potasio en los vidriados es posible decir, ante la gran cantidad de plomo detectada, que los esmaltes son vidriados de plomo.

El óxido de plomo (PbO) actúa como un elemento formador del vidrio y es además un fundente de baja a media temperatura. Se trata de un compuesto transparente e incoloro. Su uso no es adecuado para atmósferas reductoras ya que en estas condiciones se ennegrece (el plomo (II) se reduce), y se suele obtener directamente como el mineral natural litargirio (PbO) o rojo de plomo (Pb_3O_4). También a partir de blanco de plomo ($2\text{PbO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$) o como carbonato simple (PbCO_3).

El silicio presente como SiO_2 , también es un óxido formador de los esmaltes incoloro. En el caso estudiado, aparece en menor cantidad que el plomo. Su presencia se relacionaría con la formación de silicatos de plomo que contribuirían a disminuir su punto de fusión y aumentar el brillo en los vidriados.

En lo relativo a los colores de los esmaltes, cabe mencionar la detección de estaño

con XRF antes de la limpieza en casi todos y con PIXE tras la limpieza, en los amarillos y rojos; siendo especialmente alta su concentración en los primeros.

El óxido de estaño (SnO_2) un sólido blanco, ha sido utilizado históricamente como elemento para obtener aspectos opacos en los esmaltes. Existen básicamente tres elementos que se relacionan con este fin: Antimonio, estaño y arsénico. El antimonio fue utilizado aproximadamente hasta el final del imperio romano (622 d.C). Tras la caída del imperio, fue reemplazado poco a poco por el estaño proveniente de oriente próximo e introducido a través de la expansión de la cultura islámica ⁸. El estaño se dejó de utilizar solo, después de la primera mitad del siglo XVIII, introduciéndose el arsénico ⁹.

El uso del estaño se relaciona con una técnica de fabricación donde se realiza una pre-frita de los elementos del esmalte y en la que se emplea una gran cantidad de plomo; son esmaltes de baja temperatura de fusión ¹⁰.

En el objeto cloissoné analizado, no ha sido detectada la presencia de antimonio ni de arsénico, y el estaño no sólo se relaciona con su aspecto opaco.

En los amarillos el óxido de estaño junto con el óxidos de plomo formador del vidriado, denota la presencia del “amarillo de plomo y estaño” también conocido como *giallo di vetro* en italiano.

El óxido habitual de estaño y plomo (Pb_2SnO_4 , sistema cristalino ortorrómbico) no es amarillo ni da el patrón de difracción de rayos-X del *giallo di vetro*. Sin embargo, en presencia de sílice y a 900°C se transforma en PbSnO_3 , amarillo. Cabe decir que este material colorante, se destruye hacia los 1100°C, de manera que su presencia indicaría que la temperatura de cocción de los esmaltes ha oscilado entre 900 y 1100°C ⁸.

Además, este pigmento no fue de uso frecuente sino entre los siglos XV y XVIII. Después del siglo XVIII, desapareció para ya no encontrarse sino hasta el siglo

XX como pigmento sintético¹¹. Ello concordaría con la época colonial en la que tuvieron lugar los naufragios de naves españolas en Guerrero Negro (México) a los que se atribuye la pieza.

En este caso pues, el estaño además de como material para obtener un acabado opaco, se emplea como elemento colorante.

En los esmaltes rojos también hay estaño aunque en menor medida. Se destaca muy por encima de éste la gran concentración de cobre (en torno al 10%) y hierro (sobre el 2%) que indicaría el uso de óxido de cobre (I) (Cu_2O) y quizás Fe_2O_3 como elemento colorante. El aluminio también presente no se ha encontrado en otros colores de esmalte, o el zinc, en concentración semejante al metal.

Los óxidos de cobre han sido ampliamente empleados para la obtención de esmaltes rojos especialmente durante el siglo XV y hasta el siglo XVII. La presencia de cobre se asocia a vidriados en los que predomina el potasio frente al de sodio⁹.

La presencia de estroncio junto al cobre en los esmaltes rojos, atendería a motivos de solubilidad. Elementos como el estaño, plomo o zinc, ayudan a disolver el cobre en los esmaltes, cubriendo los cristales de Cu_2O y formando un coloide protector. En los esmaltes rojos analizados se han encontrado todos ellos.

Otra lectura sobre la presencia de estaño en el color rojo sería la de mezclar el amarillo (giallo di vetro) con la cuprita Cu_2O u ocre rojo para la obtención de una tonalidad roja algo más anaranjada.

El Cu_2O se obtiene en condiciones reductoras, lo que indica al menos una etapa de cocción en condiciones reductoras.

En los esmaltes azules se observa la presencia de hierro en concentración más alta después de los esmaltes rojos y quizás manganeso. El manganeso no se ha

registrado para todos los puntos de medida, pero en aquellos en los que ha aparecido lo ha hecho en mayor concentración que para cualquier otro esmalte. También se observa cobre, en una proporción que no destaca del resto y zinc y calcio, con valores semejantes a los encontrados en los esmaltes amarillos.

En este caso no existe ningún elemento colorante que sobresalga por encima de otro de tal manera que la identificación es algo más compleja. Se puede decir que no se trata de ningún azul que contenga cobalto como el *smaltino o hungary blue*, ni tampoco el azul de cobalto ($\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) o estanato de cobalto ($\text{CoO} \cdot n \text{SnO}_2$). Otros azules famosos quedarían también fuera por poseer elementos como aluminio en su composición: Lapislázuli ($3\text{NaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{Na}_2\text{S}$), ultramarino artificial ($\text{Na}_{8-10} \cdot 3\text{Al}_6\text{O}_6 \cdot \text{Si}_6\text{O}_{29} \cdot \text{S}_{2-24}$). Tampoco se trata de compuestos que contengan bario (azul de manganeso $\text{BaMnO}_4 + \text{BaSO}_4$), ni dadas las temperaturas de cocción, colorantes orgánicos.

Habría que descartar asimismo, el uso de tierras verdes por su contenido en aluminio. Este elemento tampoco ha sido detectado y se encuentra en la fórmula aproximada de este pigmento: $\text{K} [(\text{Al}, \text{Fe})^{\text{III}}(\text{Fe}, \text{Mg})^{\text{II}}] (\text{AlSi}_3, \text{Si}_4)\text{O}_{10} (\text{OH})_2$. Su uso además parece decaer después del renacimiento.

Los pigmentos azules empleados en vidrios que contienen cobre, parecen aplicarse junto con calcio y su cocción tiene lugar a temperatura media o alta. En los resultados PIXE, se ve una concentración bastante homogénea de calcio, lo cual podría apuntar al cobre como elemento colorante.

Un pigmento que quizás concordaría con los elementos presentes en los azules (aunque no justificaría la presencia de manganeso) sería el azul de egipto; una mezcla de silicatos de cobre y calcio de fórmula aproximada $\text{CaO} \cdot \text{CuO} \cdot 4 \text{SiO}_2$, obtenida sintéticamente en tiempos egipcios como indica su nombre. En la elaboración de este pigmento conocido desde del 2300 a.C. aproximadamente se emplea óxido de sodio ¹². PIXE no puede detectar el sodio, y no se realizaron análisis SEM/EDS sobre esmalte de color azul, por lo que no se puede asegurar

que se trate de este pigmento. Además, este material cayó en desuso al final del imperio romano de occidente, lo que no concordaría con la época señalada por los esmaltes amarillo y rojo.

Existe también otro pigmento conocido desde tiempos egipcios, la chalcantita, un sulfato de cobre hidratado, donde es la presencia de Cu(II) en coordinación octaédrica la responsable del color azul ¹³.

La crisocola, un silicato de cobre de fórmula $\text{CuSi}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ también podría ser considerado, sin embargo en la antigüedad su empleo era el de servir de preparación para la aplicación de oro.

Otros compuestos azules posibles serían algunos carbonatos de cobre. La azurita ($2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$) fue utilizada desde la antigüedad hasta el siglo XVII. El azul verditer (CuCO_3 sintético) fue muy empleado entre el siglo XVII y XVIII mezclado con esmalte para obtener tonos oscuros.

Las técnicas aplicadas no permiten la diferenciación del pigmento empleado en los esmaltes azules. Quizás la presencia de hierro también esté relacionada con los mismos, puesto que las mayores diferencias entre esmaltes azules y blancos es el contenido en este elemento, aunque no es posible asegurarlo. El estudio del color azul empleado requiere el uso de otras técnicas que permitan identificar las estructuras de los materiales presentes en el esmalte.

En lo relativo al color blanco, quizás sea conveniente resaltar la presencia de zinc como elemento que aporta opacidad y color blanco en forma de óxido (ZnO), en ausencia de otros elementos colorantes, concretamente muy poco hierro.

El óxido de zinc se encuentra presente para todos los esmaltes, dando a entender que actúa no como colorante sino como modificador del vidrio en otro modo. Además de por su opacidad, el óxido de zinc es conocido por su actuación como

fundente. Su temperatura de actuación ronda los 1000°C, sirviendo para vidriados de baja temperatura, lo que concordaría con lo visto hasta ahora.

En una concentración sobre el 5%, el óxido de zinc puede ser empleado como fundente principal, en menor concentración se consideraría secundario. Tanto en un caso como en otro, aumenta la flexibilidad del esmalte, impidiendo su deterioro por expansión o contracción. Además ayuda al desarrollo de superficies metálicas brillantes como las de óxido de plomo. Su obtención es sintética (el mineral es muy escaso) y en la antigüedad su precio era alto.

Algo a tener en cuenta es que el óxido de zinc en condiciones reductoras (presencia de CO y H₂), sufre reducción a zinc metálico y otro tanto ocurriría para el PbO. Ello apoyaría la idea de que la cocción de los esmaltes ha tenido lugar en subsiguientes horneadas. Habría sido imposible obtener PbO y ZnO al mismo tiempo Cu₂O.

Otro elemento también presente en todos los esmaltes es el calcio (CaO). Éste también es un fundente pero de temperatura media-alta que comienza a actuar a 1100°C. Se disuelve bien en esmaltes de plomo (por ello se emplea habitualmente) y proporciona dureza a los mismos. El CaO se obtiene de las cenizas de hueso (fosfato de calcio). También puede obtenerse de la calcita (CaCO₃), dolomita (CaMg(CO₃)₂), de fluorita (CaF₂) por tratamiento con sílice o feldespatos calco-sódicos.

En los esmaltes posteriores se registra una menor presencia de plomo y más potasio que en el resto. La composición recuerda ligeramente a la de los vidrios potásicos de aspecto más verdastro sólo que en opaco debido quizás a la presencia de óxidos como el de zinc.

El óxido de potasio se emplea como fundente de media temperatura. Se obtiene a partir de las cenizas de plantas (origen vegetal) o de los minerales: carnalita (KCl), K₂CO₃, salitre (KNO₃), ortosa (K₂O·Al₂O₃·6SiO₂) o piedra pómez.

Los cloruros observados con PIXE se relacionarían con sales (probablemente cloruros de cobre) formadas a partir de la degradación del objeto. Estas sales se encuentran tanto en la parte anterior como en la posterior del mismo.

La vista al estereoscopio de las muestras tomadas mostró lo que podrían ser cloruros básicos de cobre tales como atacamita ^{14,15}. Es un dato conocido que el cobre genera este tipo de productos de degradación y más en medio marino, sin embargo no es posible asegurarlo ya que PIXE únicamente proporciona concentraciones elementales. Sería necesario la aplicación de técnicas que proporcionen información acerca de su estructura para la identificación, tal como micro-Raman, por ejemplo.

Para todos los puntos medidos en metales, cabe decir que la limpieza de sales con benzotriazol, medida a través de la concentración de cloruros con PIXE antes y después del proceso resultó un 81,07% eficaz en el caso más desfavorable y un 86,27% en el más favorable en los metales.

Estos resultados mejoran para esmaltes hasta el punto de que la concentración de cloro cae por debajo del límite de detección de la técnica PIXE, no siendo posible su detección.

2.6. Conclusiones

El objeto metálico cloissonné analizado en el capítulo de esta tesis es un latón esmaltado con vidriado de plomo por ambas caras en diferentes colores: amarillo, rojo, azul, blanco y verdoso (parte posterior).

Dados los componentes responsables del color y aspecto opaco de los esmaltes así como de los fundentes empleados, la temperatura de cocción del mismo no debió

de superar los 1100°C. Estas condiciones fueron suficientes sin embargo para la segregación de metal y migración hacia el esmalte.

La presencia del pigmento amarillo de estaño y plomo, permite situar la pieza en el tiempo entre el s. XV y s. XVIII. El uso de Cu_2O en el rojo ratificaría y quizás acotaría este hecho, puesto que su época de mayor uso fue entre el siglo XV y el XVII.

El color azul, de momento es difícilmente atribuible a algún pigmento aunque todo apunta hacia la presencia de cobre y hierro como posibles elementos colorantes. Futuros trabajos sobre las muestras deberían de incluir estudios tipo micro-XRD y micro-Raman. También estos estudios deberían de ser aplicados a los productos de corrosión presentes en el material para su correcta identificación.

El blanco provendría del uso de óxido de zinc. Éste habría sido usado junto con calcio y potasio como fundente para rebajar la temperatura de cocción, y también como agente para proporcionar esmaltes opacos.

El color verdoso asemejaría al de un vidrio potásico típico (solo que esta vez opaco), y quizás a la presencia de CuO , obtenido en atmósfera normal-oxidante.

Dado que la cocción del esmalte rojo (Cu_2O) requiere atmósfera reductora y tanto el óxido de zinc como el CuO requieren en atmósfera oxidante, es de suponer que la cocción de los esmaltes ha de haberse realizado en distintas etapas y con variación de las condiciones redox.

La combinación de técnicas PIXE, RBS, XRF y SEM/EDS ha resultado de gran utilidad en la caracterización de este objeto. Los materiales encontrados en el mismo han permitido situar aproximadamente en el tiempo el marco cloissoné y estimar las condiciones de trabajo del horno empleado en la cocción (atmósfera y temperatura).

Se recomienda el empleo de otras técnicas micro-XRD, micro-Raman para la caracterización de productos de degradación del cobre y caracterización del pigmento azul en los esmaltes.

2.7. Artículos y posters generados a partir del capítulo.

Poster y Artículo:

Characterisation of an enamelled metallic object found in Guerrero Negro (Baja California) with PIXE and RBS.

H. Calvo del Castillo, J.L. Ruvalcaba, T. Calderón, M.F. Salinas Nolasco, L. M. Mejía, K. Perdígón.

(Se presentará en la conferencia internacional ECAART 2007 – Florencia (Italia)).

Bibliografía

1. J.K. Perdígón Castañeda; Informe de Conservación de Marco Metálico Asiático, Julio 2006 (no publicado).
2. L.M. Mejía; Informe del Proyecto “Galeón de Manila México” Reconocimiento arqueológico fase III, Baja California México, Octubre 2005 (no publicado).
3. M.F. Salinas Nolasco; Informe nº 3-A: Análisis Estructural de un Objeto Metálico Mudéjar (Estudio por Imagen Digital y XRD), Junio 2005 (no publicado).
4. H. Brinch Madsen; Studies in Conservation, 12(4) (1967) 163-167.
5. C. Sease; Studies in Conservation, 23 (1978) 76-85.
6. L.E. Merk; Studies in Conservation, 26 (1981) 73-76.
7. R. Smith, et al.; Studies in Conservation, 32 (3) (1987) 102-113.
8. L. Biek et al.; World Archaeometry 11 (1) Early Chemical Technology (1979) 1-25.
9. M.T. Wypisky; Materials Research. Society. Symp. Proc. 712 (2002) II.6.6.1-11.
10. I.C. Freestone; Archaeometry, 44 (2) (2002) 251-255.
11. <http://nuevomundo.revues.org> (2006)
12. T. Pradell et al.; J. Am. Ceram. Soc. 89 (4) (2006) 1426-1431.
13. J.P. Veiga et al.; Appl. Phys. A 83 (2006) 547-550.
14. I.D. MacLeod; Studies in Conservation, 36 (4) (1991) 222-234.
15. Gettens, R.J.; Studies in Conservation, 6 (4) (1961) 125-126.

M. Matteini, A. Moles; La chimica del restauro I, Materiali dell'arte pittorica, Nardini Editore (2003) Florencia.

www.ceramic-materials.info (Ceramic Oxide Database, 2006)

http://factstaff.colstate.edu/kaller_jeffrey/files/docs (Columbus State University, 2006)

<http://webexhibits.org> (Pigments Through the Ages, 2006)

Parte III, 3. Códice Grolier

3. Papel y pigmentos: Códice Grolier

3.1. Introducción

El códice Grolier es el cuarto códice maya encontrado y sin duda el que levanta más controversia de todos, tanto por la fecha y circunstancias de su descubrimiento como por su contenido.

Existen tres códices mayas reconocidos: El Códice Dresde, descubierto en 1739, el Códice París, en 1859 y el Códice Madrid, formado por dos partes encontradas en 1865 y 1872. El Códice Grolier fue descubierto en México en 1965. Aparentemente le fue mostrado a un coleccionista Mexicano, el Dr. José Saenz, en la Sierra de Chiapas y Tortuguero junto con otras reliquias. Procede de “arqueología no autorizada”.

El Códice, fue presentado en Nueva York en 1971 en una exposición organizada por el investigador Michael Coe en el Club Grolier. Después fue donado por el Dr. José Saenz a México y hoy se encuentra en el Museo Nacional de Antropología de la Ciudad de México.

Se trata de un documento de 11 hojas de 125cm de longitud y 18-19cm de altura. Las hojas, inicialmente unidas unas a otras formando un acordeón representan escenas que se relacionan con el calendario venusiano de los mayas. Las figuras representadas aparecen en tres colores: Rojo, negro y azul-verdoso, junto con datos de fechas, sobre un sustrato de preparación inicialmente claro que parece haberse oscurecido de manera no homogénea. El tamaño de las figuras es inusualmente grande y existen trazos visibles de dibujos previos no incisos sobre el sustrato de preparación.

Aunque el soporte ha sido descrito como papel amate en la bibliografía¹, existen conservadores (Mtra. Marie Vander Meeren Decoux, Biblioteca Nacional de

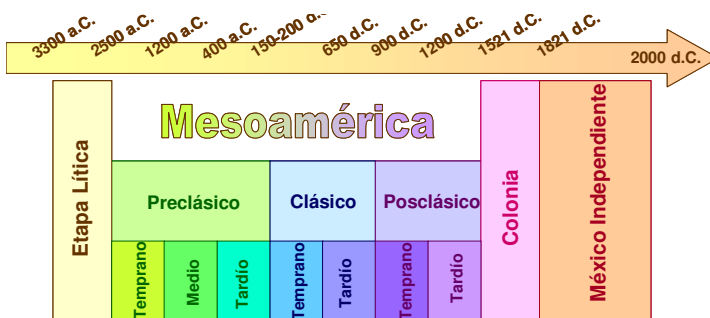
Antropología e Historia de México) que opinan que se trata de otro tipo de papel, contrariamente a lo que cabría esperar de un códice Maya apuntando que, además, la orientación de las fibras, así como el ensamblaje de las láminas no es el habitual. No han sido realizados estudios científicos que confirmen o desmientan que el soporte sea papel amate.

El estado de conservación del documento se describe como “no bueno”, y parece presentar degradación inducida (cortes).

Existen varios motivos por los cuales este códice resulta controvertido aparte de lo relacionado con su descubrimiento. Son particularidades iconográficas² que para algunos apuntan a que fue realizado en un periodo en el que existió cierta mezcla de los mayas con otras culturas (Totelca o Mixteca-Puebla) pero que en ocasiones resultan en una lectura incongruente del documento, lo que otros señalan como indicio de que no es auténtico¹.

En la época de su descubrimiento se realizó la datación de una hoja adjunta al códice que no posee rastro de escritura ni preparación, obteniéndose un fechamiento por carbono-14 de: 1230 ± 170 d.C.

La cultura Maya surge en el periodo clásico que abarca aproximadamente desde el año 150/200 a.C. hasta el 800/900 d.C., alcanzando su máximo esplendor entre el 250 y el 950 d.C. En el siglo XI, la cultura Maya sucumbió ante la dominación Totelca, desarrollándose una nueva cultura Maya-Totelca hasta la invasión por parte del imperio Azteca en el que se había constituido la cultura Mixteca.



El fechamiento de la hoja adjunta al códice coincidiría por lo tanto con el estilo del códice donde habría quedado plasmada la influencia de los pueblos Tolteca o Mixteca.



Figura 1. Página 1 del Códice Grolier.



Figura 2. Página 2 del Códice Grolier.



Figura 3. Página 3 del Códice Grolier.



Figura 4. Página 4 del Códice Grolier.

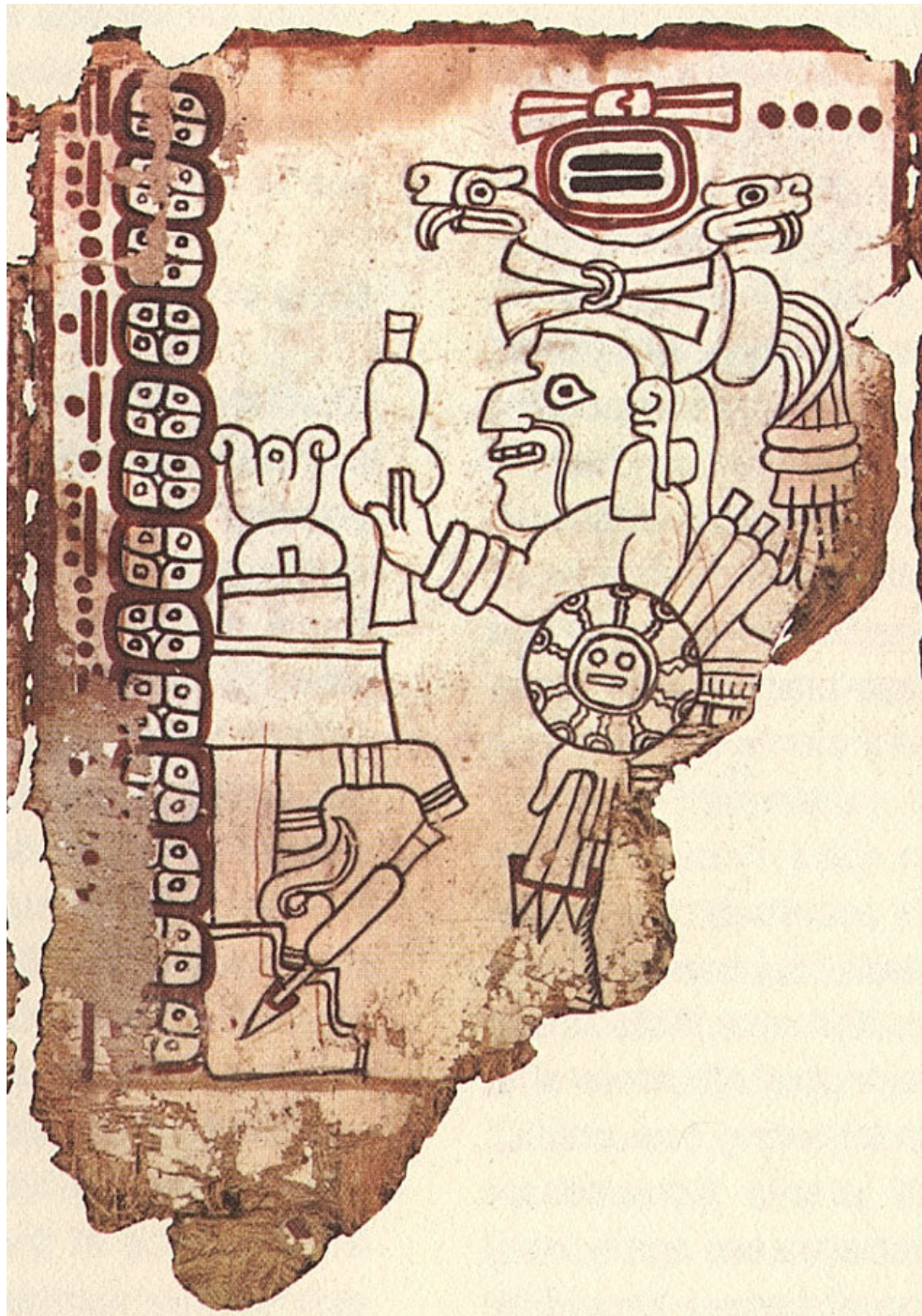


Figura 5. Página 5 del Códice del Grolier.



Figura 6. Página 6 del Códice Grolier.



Figura 7. Página 7 del Códice Grolier.



Figura 8. Página 8 del Códice Grolier.



Figura 9. Página 9 del Códice Grolier.

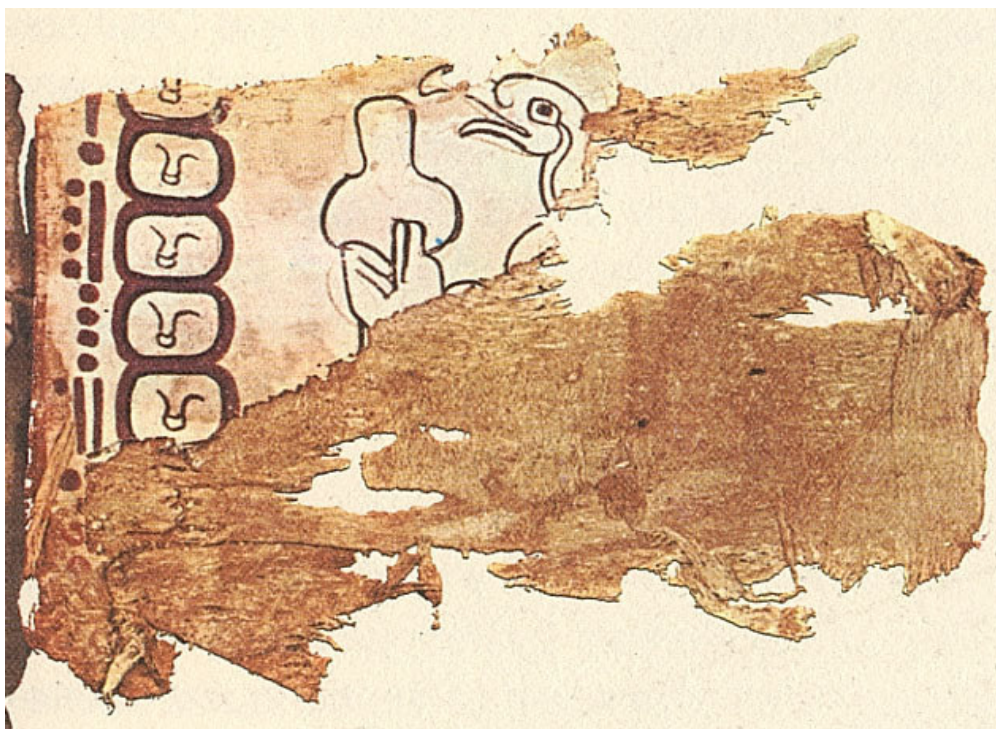


Figura 10. Página 10 del Códice Grolier.



Figura 11. Página 11 del Códice Grolier.



Figura 12. Página 12 del Códice Grolier.

Todas las civilizaciones que han ocupado México a lo largo de la historia emplearon diferentes soportes como piedra, arcilla o cuero para transmitir su conocimiento y raíces culturales. El papel amate ha sido el soporte por excelencia para códices y documentos en la Centroamérica prehispánica³.

Se desconoce su origen y la fecha en la que comenzó su uso, aunque se apuntan a una aparición temprana siendo ya conocido para el pueblo Maya (en el 300 d.C. ya existían jeroglíficos Mayas en madera, piedra, estuco), Existen nombres de poblaciones en la zona de influencia Maya que hacen referencia al papel, como *Yokzachuún* que significa “sobre el papel blanco”.

Se cree además que los Mayas fueron los primeros en propagar el uso del papel amate durante su expansión (200-900 d.C.), llegando a países como Guatemala, Belice, Honduras y El Salvador.

Existen documentos de la época de la conquista española, en la que se describe la utilización de “libros” por parte de la población indígena confeccionados en distintos tipos de papel: Papel de maguey (*Agave Americana*), de caucho (*Castilloa Elastica*), de fibras de palma (*Yucca*) y ficus.

El papel amate (hecho a partir de ficus) ofrecía la ventaja de ser más suave, delgado y ligero que otros papeles vegetales y frente a pieles animales, constituía un recurso más sencillo de obtener y más fácil de trabajar. Los 16 códices prehispánicos existentes han sido confeccionados sobre este material.

El uso de documentos y la habilidad para leer y escribir era cultivada en el pueblo Maya únicamente entre gobernantes y sacerdotes. La manifestación más importante en este soporte la constituyen los calendarios ligados a los rituales

religiosos de acuerdo con observaciones de tipo astronómico y que definían las acciones políticas.

Los acontecimientos naturales se explicaban a través del funcionamiento de un mundo supra-humano, y los calendarios contenían los preceptos y prácticas religiosas a seguir con el fin de evitar posibles eventos adversos a la población (malos augurios) y señalar los momentos propicios para llevar a cabo distintas tareas o actos.

Aunque el uso de papel amate fue creciente alcanzando un máximo en tiempos de dominación Azteca, su utilización fue prohibida durante la colonización española.

El uso de papel amate como tributo habitual hasta entonces, fue relegado a un segundo plano con la extracción de oro y plata por parte de los españoles y el uso de estos metales como moneda de cambio, mucho más valiosa que el amate.

Por otra parte, la imposición de la religión católica de los conquistadores llevó a la destrucción de cualquier objeto religioso indígena, llegando a quemarse la mayor parte de los códices existentes y con ellos la historia y tradición de los nativos mesoamericanos. Los sistemas de calendarios que hasta entonces habían regido vida y cultura, fueron sustituidos por calendarios y fiestas cristianas. La superposición de eventos cristianos en fechas donde antes tenían lugar ceremonias religiosas prehispánicas, permitió de alguna manera la conservación de parte de la tradición nativa.

El uso de papel amate fue prohibido al principio de la colonización española y aunque se mantuvo para el uso de libros de registro en muy pequeña escala, su producción fue muy controlada no permitiéndose la elaboración de códices sagrados. Existen testimonios no obstante de su fabricación clandestina entre la población Otomí a principios del siglo XIX.

Las hojas de papel amate se obtienen aún a partir de fibras de la corteza de *Ficus Glabrata* y *Ficus Inspida*. La tradición artesanal se mantiene con pocas modificaciones. El proceso contempla una primera etapa de recolección de las fibras y secado, al que le sigue su ablandamiento en agua con cal viva (CaO) y/o cenizas (que contienen CaPO_4) que facilitan esta acción. Este proceso artesanal, ha llegado a incluir con el tiempo el hervido de las fibras que acelera el proceso de ablandamiento, pudiéndose llevar a cabo en 3-6 horas. Las fibras son aclaradas con agua y en una tercera etapa se extienden en un soporte de madera ordenadamente, donde son aplanadas con piedras hasta su secado.

Los Mayas, desarrollaron un conocimiento científico y artístico muy sofisticado que ha quedado plasmados en sus diversas obras manifestaciones artísticas en parte a través de la escritura que consiste de un sistema jeroglífico, el más desarrollado de las culturas mesoamericanas.

Este sistema jeroglífico, emplea 800 glifos agrupados por pares en columnas que se leen de izquierda a derecha y de arriba abajo. Muchos grifos representan palabras o sílabas que combinadas formaban palabras y conceptos en lengua maya incluyendo números, fechas, periodos, nombres reales y de dioses, objetos, lugares y títulos.

El código Grolier representa aparentemente el calendario con arreglo a las distintas fases o situación de Venus. Es un calendario venusiano de 260 días cuya función consiste en indicar los días peligrosos de acuerdo con el movimiento de este planeta, que coinciden con su invisibilidad y aparición como estrella matutina o nacimiento helíaco. El calendario se encuentra sin embargo incompleto respecto al que representa el código Dresde, que señala el mismo periodo de tiempo.

Venus como estrella matutina perjudica a diferentes grupos de personas, de acuerdo con el signo del día en que se produce. Así unos días actúa contra los ancianos, otros impide la lluvia, produce sequía general o perjudica a los reyes o guerreros.

En el código Grolier, se representa una estación venusiana en cada página, dando importancia a todas las estaciones del ciclo de Venus. Esto no ocurre en el Dresde donde sólo se indica la estación de invisibilidad. Para cada una de las estaciones de ciclo, es decir, en cada página se recoge un mal augurio aunque en principio estos sólo estaban relacionados con la estación de invisibilidad.

La escritura jeroglífica indica únicamente los primeros días del calendario ceremonial en el que caen las diferentes fases venusinas y la duración de las fases. No se hace referencia a puntos cardinales ni a las divinidades que intervienen durante el ciclo ni tampoco se expresan augurios correspondientes a las fechas indicadas en cada página. Al contrario de lo que sucede en el Dresde, el Grolier no hace predicción alguna mediante escritura jeroglífica.

En cada página, sobre el margen izquierdo, hay una columna de puntos y rayas rojas que representan números: Se trata de la fecha a la que hace referencia el augurio (figura 13, punto A). Al lado de esta columna, aparece otra que representa el glifo correspondiente a ese día o nombre. El glifo aparece en negro y está rodeado por un cartucho rojo (figura 13, punto B).



Figura 13. Elementos dibujados dentro de una página del códice Grolier.

Los números que indican la longitud de cada estación del ciclo venusino se encuentran en la parte de arriba de la hoja en el Grolier (constituye una anomalía frente al Dresde que los sitúa en la parte de abajo). Las unidades se dibujan en negro y se encuentran en un cartucho rojo con un nudo encima (figura 13, punto C). Las veintenas se encuentran fuera del cartucho rojo, a su derecha en forma de puntos rojos (figura 13, punto D). Esto constituye de nuevo una anomalía, puesto que normalmente se situaban encima de las unidades y además están indicados por puntos, cuando a partir de diez puntos, las veintenas se señalaban con rayas (figura 14). Se relacionaría con el uso del sistema Mexica; hay autores que encuentran incoherente el empleo en ocasiones de ambos sistemas al tiempo.

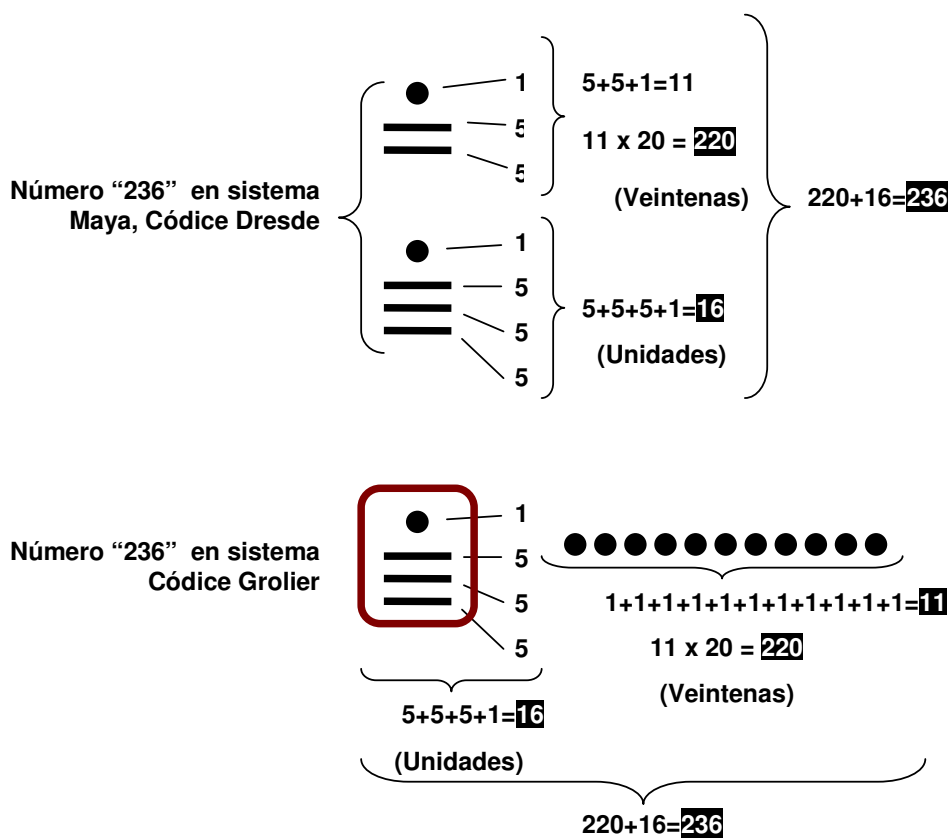


Figura 14. Sistema numérico del Códice Dresde frente al Códice Grolier.

Tampoco el uso del cartucho con lazo es habitual. Su uso ha sido únicamente observado para el código Dresde para indicar la cantidad de días que faltan para alcanzar una determinada fecha tomando como “tiempo cero” el inicio del ciclo y descontándose los días hacia atrás. (En el código Grolier los cartuchos indican la longitud del periodo).

Las figuras que aparecen en el código se dibujan en negro, rojo y azul. El negro es empleado para el trazo del dibujo, mientras que el rojo aparece en las puntas de flecha (figura 13, punto E) o bajo la punta de las jabalinas, en las encías de los personajes o en los cuellos de las víctimas, así como en forma de márgenes recuadrando la escena de la página. El color azul, aparece únicamente en la página 11 del código (figura 11), como color del agua en un recipiente en el que además aparece un caracol.

El caracol, las flechas y las lanzas, hacen alusión a Venus. Las flechas simbolizan rayos de luz provenientes del planeta. Las figuras de los códigos Mayas suelen ser encarnaciones de Venus que agreden a sus víctimas lanzándoles saetas. En la (figura 13, punto F) se observa sin embargo un guerrero sin atributos que lo relacionen con Venus, que ha lanzado una flecha contra un templo.

Las imágenes en el Código Grolier representan:

- En las páginas 1, 3, 4, 6, 7, 9: Personaje con cautivo (figura 1, 3, 4, 6, 7, 9).
- En las páginas 5, 8, 11: Personaje que ha lanzado una flecha pero sin presencia alguna de cautivo, no atacan a nadie (figura 5, 8, 11).

Ninguna de las figuras parece ser la encarnación de Venus como estrella matutina, puesto que no dirigen flechas hacia cautivos (característica típica observada en otros códigos). Los personajes con cabeza de muerto en las páginas 2 y 6 (figura 2, 6), podrían representar a Venus como estrella vespertina relacionada con acciones guerreras para obtener víctimas empleadas en los sacrificios.

Existen sin embargo numerosas lanzas que se atribuyen a Venus en manos de otros personajes como dioses o guerreros. En las páginas 1 y 4 (figura 1, 4), el dios K –dios de la Tierra-, aparece con la lanza de Venus; otra deidad aparece en la página 9 (figura 9) y un guerrero con atributos sobrenaturales lo hace en la página 5 (figura 5). Existen figuras que no presentan caras deformadas, pintura facial o atributos especiales relacionados con dioses, por lo que se piensa que son únicamente guerreros; se encuentran en las páginas 3, 7 y 8 (figura 3, 7, 8).

El uso de las lanzas es altamente irregular: Aparecen en manos de personajes no sobrenaturales y aparecen en tiempos que no se corresponden con los nacimientos helíacos de Venus. Existen además numerosas anomalías en cuanto a la forma de dibujar las figuras, que no son objeto de explicación en esta tesis pero pueden encontrarse en la bibliografía ¹.

Se apunta a que de no ser una falsificación quizás el uso del Códice Grolier no sea tanto ceremonial sino más bien el de señalar los días propicios para hazañas bélicas. La iconografía parece mezclar elementos Mayas y Toltecas lo que coincide con el fechamiento por carbono-14 pero no aclara las incongruencias presentes a lo largo del Códice. La pregunta sobre la autenticidad del Códice se mantiene vigente desde su descubrimiento.

3.2. Problemática del documento

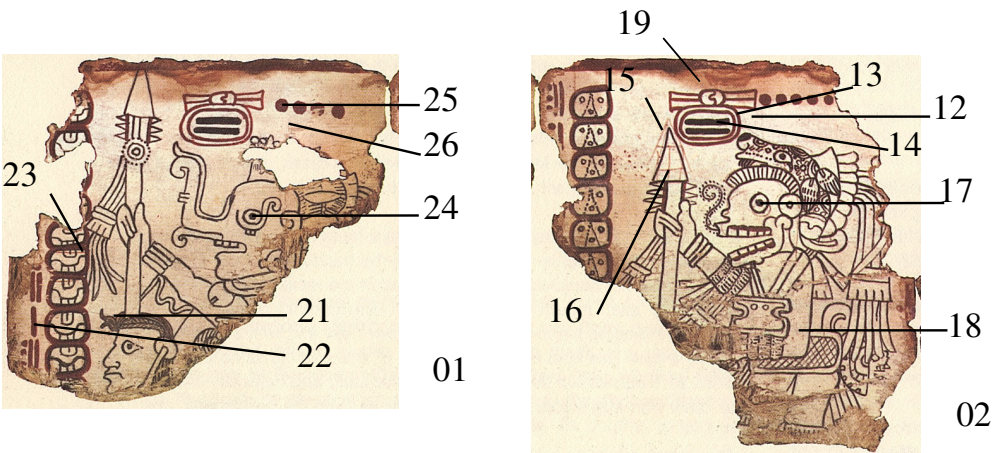
La lectura iconográfica y el tamaño de las figuras, así como la posible ausencia de papel amate y la disposición de los folios (fibras, ensamblaje), aleja este códice de otros famosos códices mayas. Todo ello junto a la posible degradación inducida, hace pensar en que tal vez se trate de una falsificación.

Se pretende constatar mediante un estudio PIXE y RBS, que los materiales empleados (pigmentos y sustrato de preparación) concuerdan con los que se conocen para los otros códices mayas, con el pensamiento de que de encontrarse materiales de uso únicamente actual, el códice habría de descartarse como falso.

3.3. Experimental

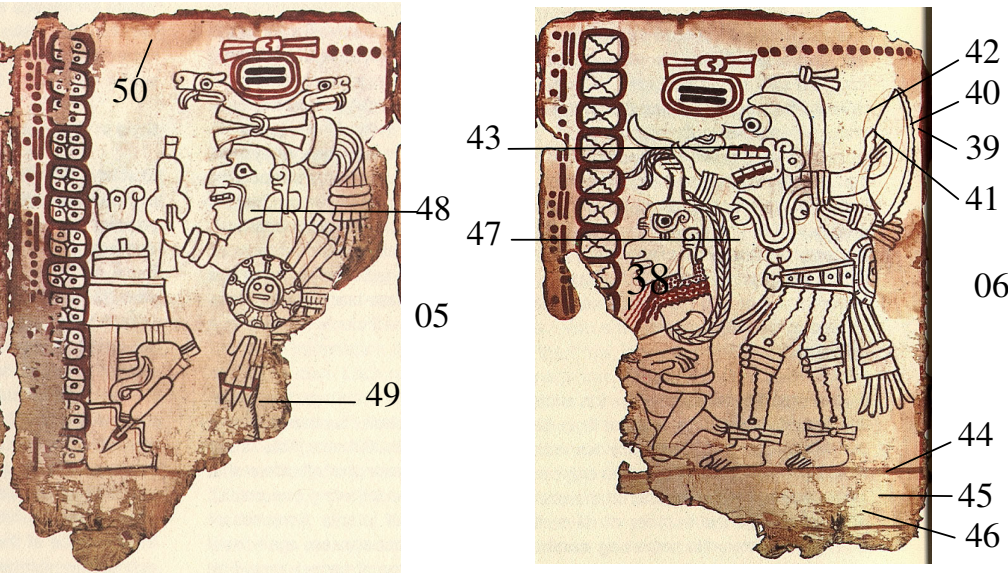
3.3.a. Muestras

No se llevó a cabo ninguna toma ni preparación de muestras. Los análisis fueron realizados sobre los puntos que se señalan en las figuras a continuación. Las fotografías fueron tomadas en colaboración con el Instituto de Investigaciones Estéticas (UNAM).



Página 1

Página 2



Página 3

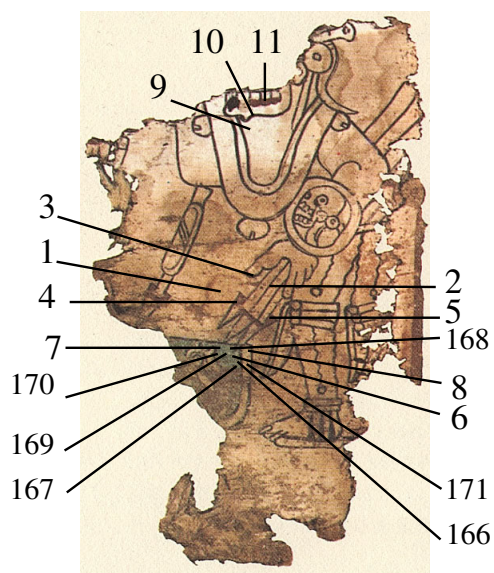
Página 6



Página 8



Página 9



Página 11

Figura 15. Puntos de medida PIXE sobre el Códice Grolier.

3.3.b. Condiciones de medida y set-up

Las medidas no tuvieron lugar como resulta habitual en la técnica PIXE. La muestra no se dispuso normal a la dirección de incidencia del haz de partículas (90°), sino a 120° . (Apéndice 3, punto 3.1).

Previamente al análisis se llevó a cabo una toma de fotografías del código (Instituto de Investigaciones Estéticas UNAM).

3.4. Resultados

La tabla de resultados PIXE sobre concentraciones elementales en % w-w puede encontrarse en el (apéndice 3, punto 3.2).

3.4.a. Substrato de preparación de la pintura

Para el estudio del substrato de preparación de la pintura, se ha hecho una distinción entre substratos claros y oscuros, de acuerdo con los comentarios de los conservadores acerca de que el aspecto envejecido pueda ser inducido por algún producto químico.

Con este fin, se han tomado todos los puntos de medida sobre substrato en las distintas páginas y se han graficado las concentraciones de los elementos en las mismas haciendo únicamente distinción entre tonalidades claras (color amarillo en las gráficas de barras) y oscuras (color naranja en las gráficas de barras).

Los espectros PIXE han mostrado en general la presencia de azufre, calcio, potasio, estroncio y hierro tal y como se muestra para una zona oscura del substrato de preparación a continuación.

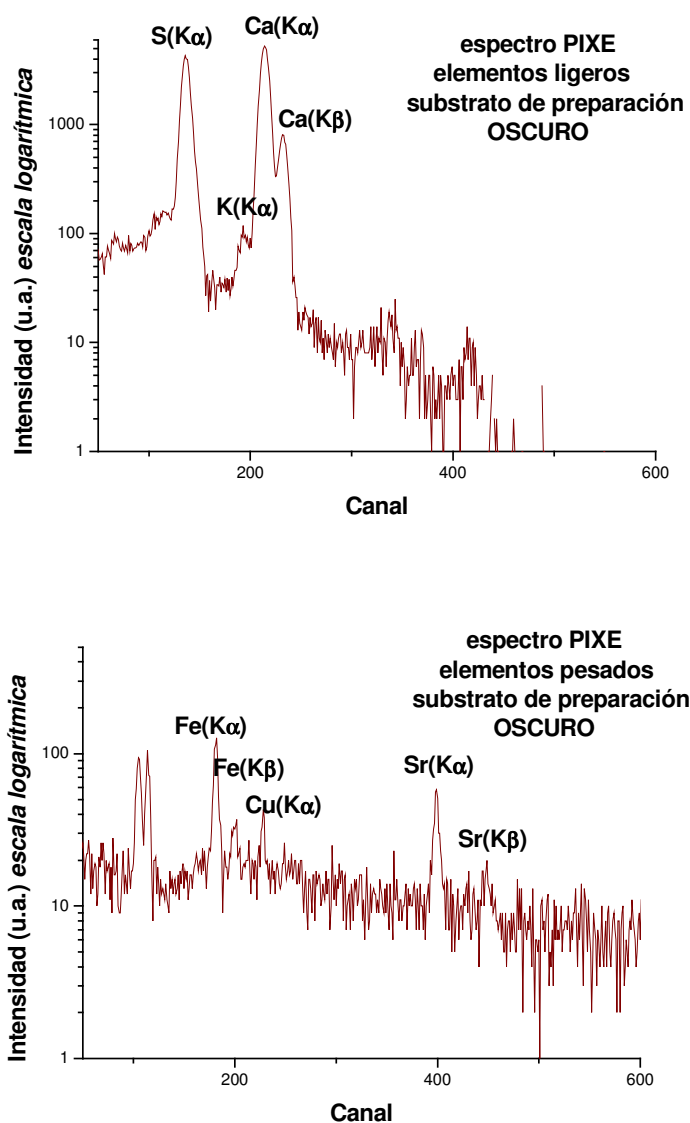


Figura 16. Espectros PIXE para una zona oscura del sustrato de preparación.

En la (figura 18) se han dispuesto las concentraciones medias de los elementos que predominan en la preparación. En ella (tanto si es oscura como clara) se observa una elevada concentración de azufre (15% w-w), calcio (47% w-w) y oxígeno (34% w-w).

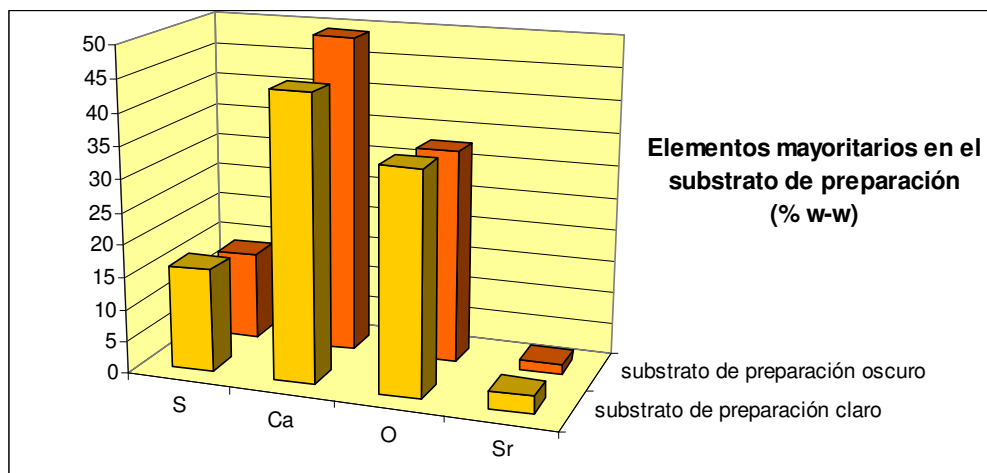


Figura 17. Concentración media de elementos mayoritarios encontrados en el sustrato de preparación para todas las páginas analizadas. Medida en % w-w ($\pm 10\%$)

Ello indica que la preparación está muy probablemente formada por yeso $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. En principio RBS no ha detectado presencia de carbono en estas zonas, por lo que de acuerdo con esta técnica no existiría CaCO_3 , compuesto también habitual en sustratos de preparación de códigos mexicanos⁴. El estroncio es un elemento que generalmente aparece en minerales sustituyendo al calcio.

El elevado contenido en estroncio respecto al de calcio en el sustrato claro en realidad es debido a un punto anómalo (P9, #136) para el que la concentración de estroncio ronda el 7% w-w. Los valores son semejantes tanto para sustratos claros como oscuros.

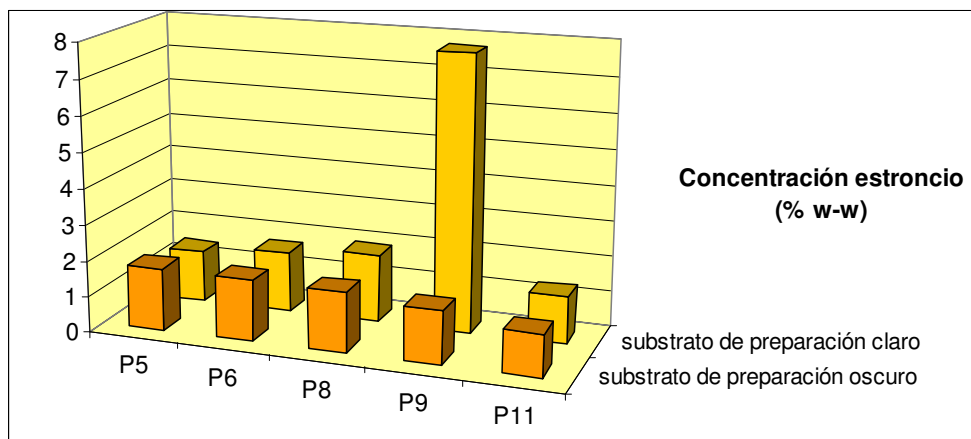


Figura 18. Concentración de estroncio en sustratos claros y oscuros para diferentes páginas. Medidas en % w-w ($\pm 10\%$)

La relación entre la concentración de calcio y azufre permanece constante en estratos claros y oscuros a lo largo de las páginas del códice. De página a página se observan algunas variaciones.

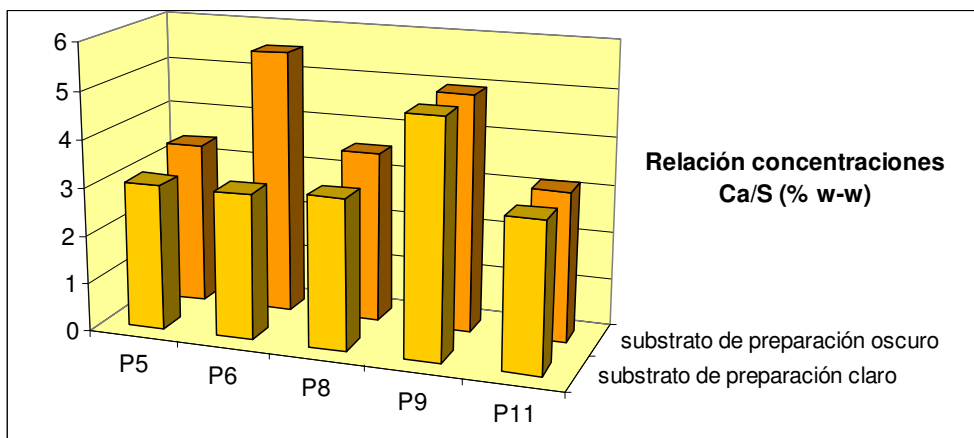


Figura 19. Relación de concentraciones de calcio y azufre para substratos claros y oscuros en las páginas indicadas.

Salvo un punto de medida en una zona de preparación clara (P9, #136) –el mismo para el cual el estroncio revelaba valores anómalos-, que muestra concentraciones mayores de silicio, potasio, hierro y cobre, el resto de los elementos se presentan en proporciones semejantes sea para las zonas claras que para las oscuras, con una excepción: El potasio. Éste presenta un valor medio de 0,4% w-w en los puntos claros (descartado el valor anómalo) frente a un 1% en las zonas oscuras.

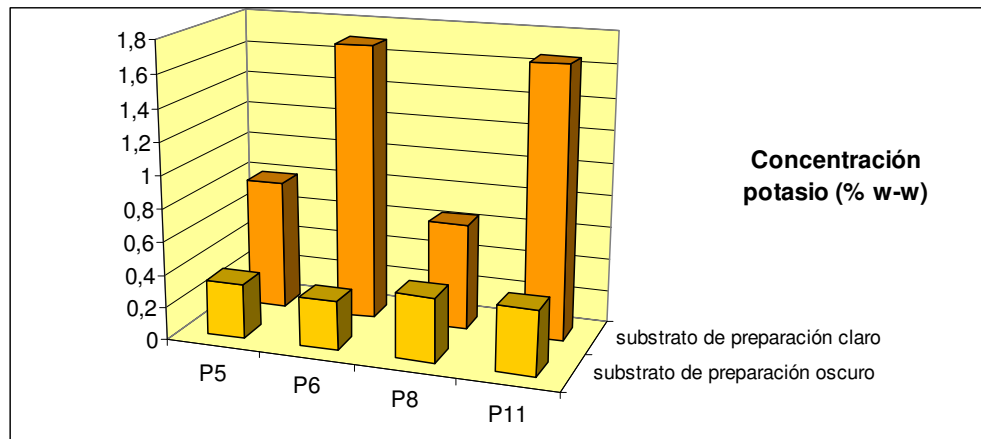


Figura 20. Concentración de potasio media en algunas páginas. Comparación de zonas claras con zonas oscuras. Medidas en % w-w ($\pm 10\%$)

Otra forma de observar cómo los puntos sobre preparación oscura poseen una mayor cantidad de potasio es a través de la relación que se expresa en la (figura 22).

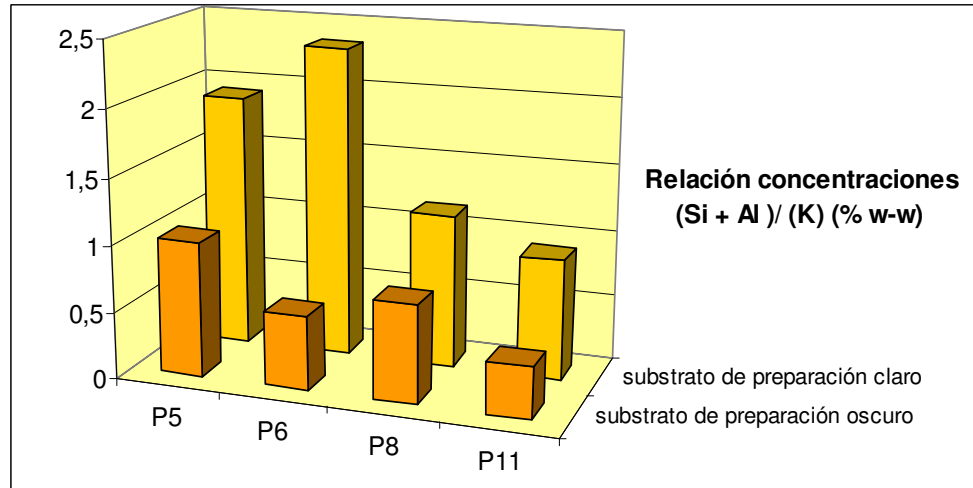


Figura 21. Relación de concentraciones (silicio + aluminio) / (potasio) que pone de manifiesto el mayor contenido en potasio de las zonas oscuras.

Otro elemento que aparece en diferentes concentraciones para sustratos de preparación claros y oscuros es el hierro.

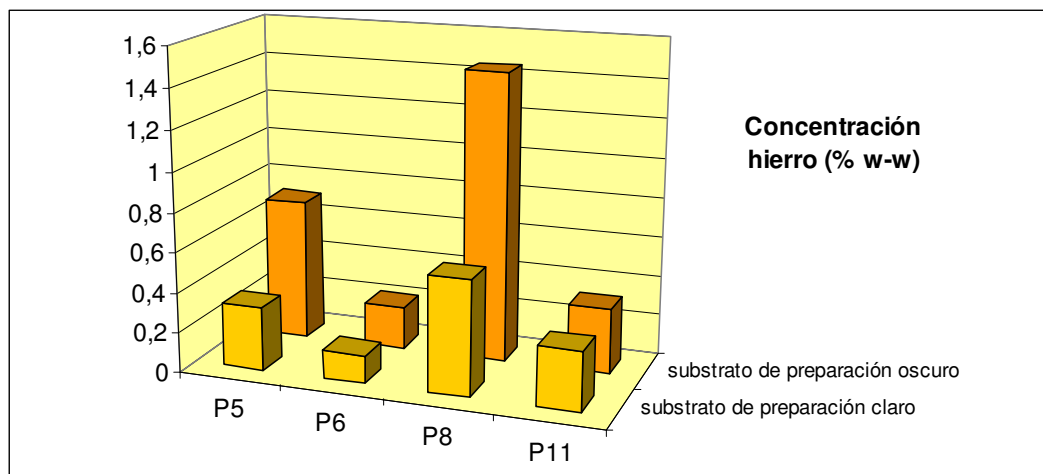


Figura 22. Concentración de hierro media en distintas páginas medido en % w-w para la preparación de color claro y de color oscuro.

En general, la presencia de hierro se asocia a procesos de degradación de celulosa debidos a la utilización de tintas de tipo ferrogálico, donde el hierro participa en reacciones radicáticas de la degradación de la celulosa dando al papel una apariencia oscura. Claro que este tipo de tinta no ha sido detectado en el Códice Grolier, y en general se ha estudiado para documentos cuyo substrato de preparación resulta mucho más delgado.

3.4.b. Fibras del códice

El haz de protones empleado para el análisis no llega a excitar los elementos presentes en las fibras, quedando frenado en el substrato de preparación. El estudio de las fibras se lleva a cabo por lo tanto en la página 5 del códice en una zona donde no existe substrato de preparación.

Los espectros PIXE obtenidos para esta zona se exponen a continuación (figura 24).

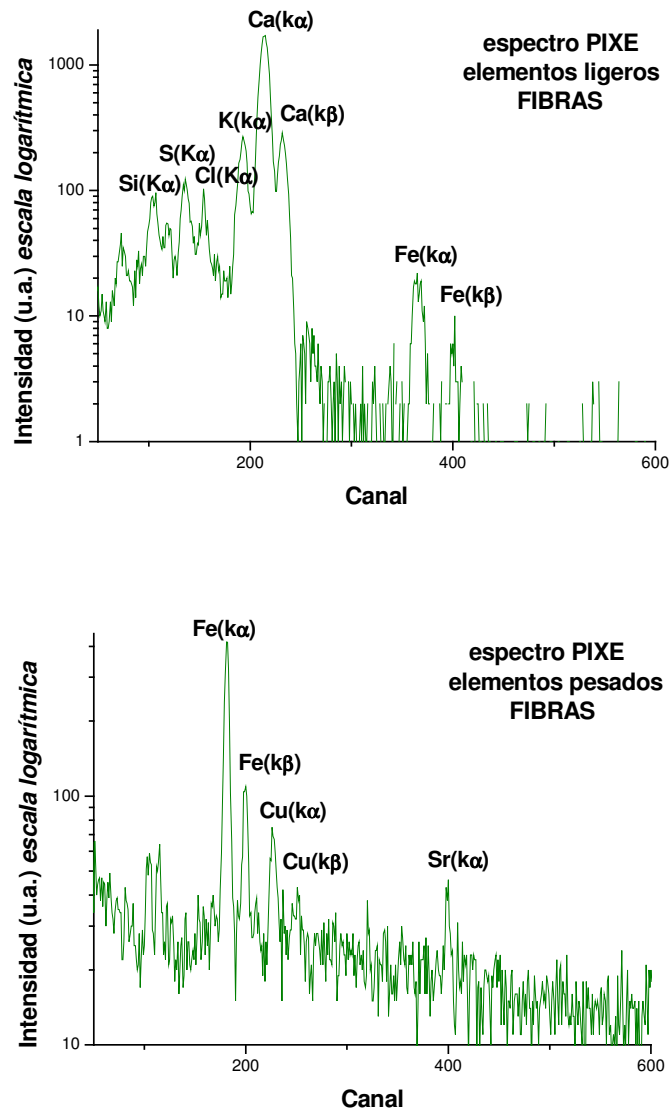


Figura 23. Espectros PIXE de las fibras en el Códice.

Las fibras de la página 5 del códice (#151), muestran una elevada concentración de calcio (29,41% w-w) y oxígeno (sobre el 59% w-w).

La elevada cantidad de calcio en las fibras, que no llega a alcanzar los valores presentes de la preparación, puede deberse al proceso propio de elaboración del papel³. La presencia de azufre en la fibra es mínima en comparación con la que existe para el substrato de preparación claro u oscuro por lo que no puede decirse

que el calcio provenga del CaSO_4 ; lo que se está midiendo es únicamente la fibra del papel.

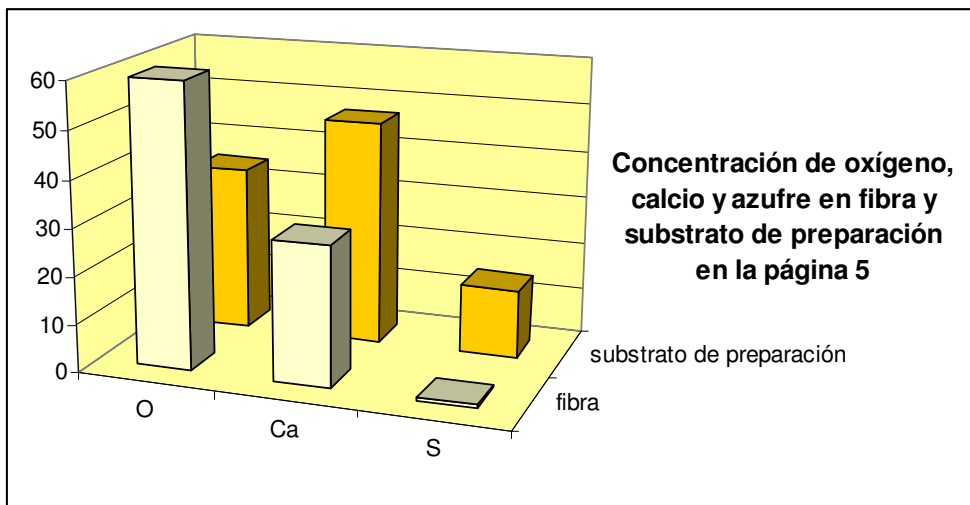


Figura 24. Concentraciones de oxígeno, calcio y azufre detectados con PIXE en el substrato oscuro, claro y las fibras en % w-w ($\pm 10\%$)

Es un dato conocido que las hojas de papel amate, se obtenían a partir de fibras de la corteza de *Ficus Glabrata* y *Ficus Inspida* previamente secadas, puestas en agua con cal viva (CaO) y/o cenizas (que contienen CaPO_4). El proceso, cuando incluía su hervido, duraba 3-6 horas. Después eran aclaradas con agua, secadas y extendidas en un soporte de madera donde las fibras eran aplanadas con piedras y se dejaban secar. Se trate o no de papel amate el procedimiento es general para la obtención de papel en el México prehispánico. En las fibras no ha sido detectado el fósforo.

Concentraciones de otros elementos en las fibras de la página 5

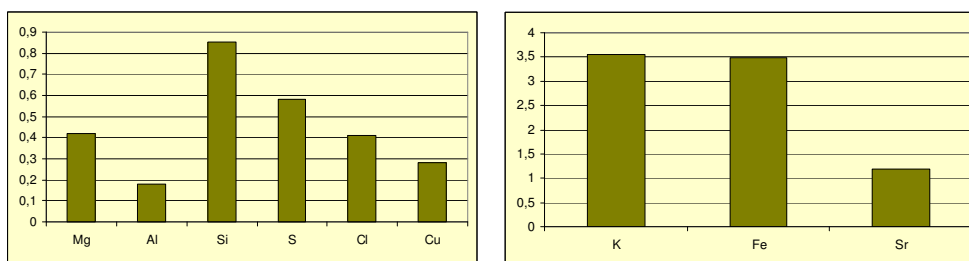


Figura 25. Concentraciones de todos los elementos detectados con PIXE en las fibras salvo oxígeno y calcio, en % w-w ($\pm 10\%$)

Cabe destacar también las concentraciones de potasio, hierro y estroncio presentes en la fibra, así como la menor presencia de otros elementos (Mg, Al, Si, S, Cl, Cu).

La presencia de potasio, se podría atribuir al proceso de ablandamiento en agua con cenizas al que se sometían las fibras, por lo que quizás para el ablandamiento se empleasen tanto cal como cenizas. El valor de algo más de un 3,5% mucho mayor que el que se esperaría de la fibra de la planta; no es habitual en plantas encontrar semejantes valores de por sí. El potasio tampoco proviene del substrato de preparación; los valores de potasio presentes en éste son mucho menores (figura 27) para medidas tomadas sobre la misma página del Códice (página 5). Hay valores que también exceden en concentración los valores presentes en el substrato como el hierro o el silicio.

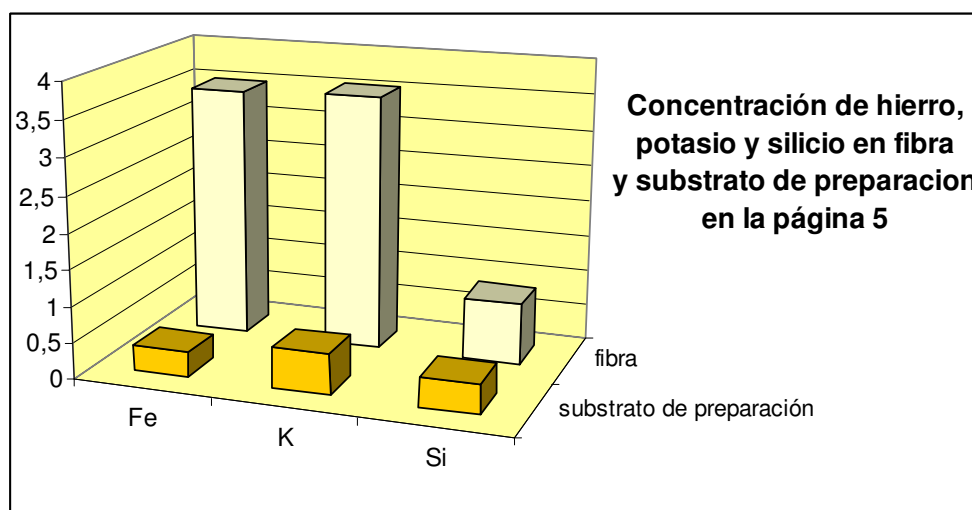


Figura 26. Concentración media de hierro, potasio y calcio para la fibra y la preparación en la página 5 del Códice.

Si se toma una concentración media de calcio, azufre y oxígeno como las que figuran en la (tabla 1) para la preparación, y se resta de esta concentración media de calcio la concentración que presentan las fibras (29,41%), se obtiene una proporción de los elementos calcio, azufre y oxígeno que casa aproximadamente

con la estequiometría 1-1-4 del compuesto CaSO_4 posiblemente hidratado (aparece más oxígeno).

	S	Ca	O
Media preparación (A)	14,86	48,98	32,53
Fibras (B)	0,58	29,41	---
Total resta (A-B)	14,28	19,57	32,53
Nº moles (A-B)/ masa molecular	0,44	0,49	2,03
Estequiometría	1	1,1	4,6

Tabla 1. Cálculo de la estequiometría S-Ca-O.

No se ha tenido en cuenta la concentración del oxígeno sobre la fibra ya que éste forma parte de la propia fibra. Es poco probable que la fibra de por sí posea un 29% de calcio. Se desconoce si podría incluir un 0,58% de azufre, pero en cualquier caso si no se restase los valores obtenidos serían semejantes: (S:1/Ca:1,1/O:4,4).

3.4.c. Pigmentos de color rojo

Los espectros PIXE de puntos de medida para colores rojos, revelaron una gran presencia de hierro, así como aluminio, silicio, azufre, potasio y calcio, tal y como muestran los espectros siguientes.

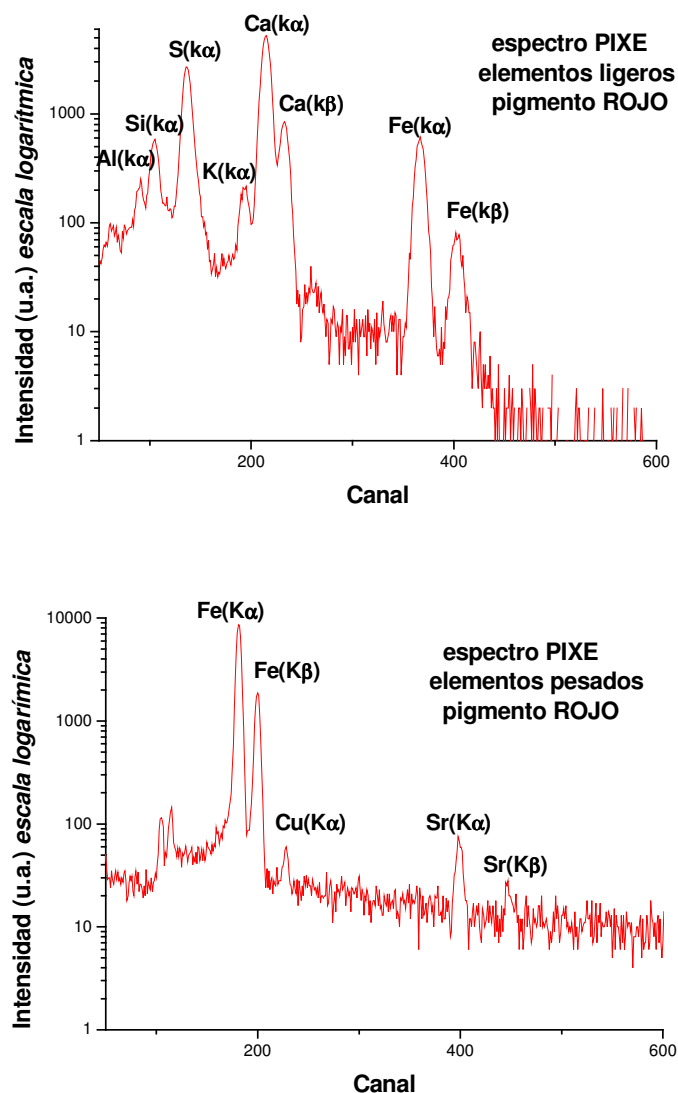


Figura 27. Espectros PIXE para un punto de medida sobre pigmento rojo.

La elevada cantidad de hierro registrada en estos pigmentos en algún caso supera el 45% en peso (P.8, #127). (Existen excepciones como P.6, #145 donde existe sólo un 0,2%). El calcio, el estroncio y el azufre, así como parte del oxígeno se atribuyen al $CaSO_4$ de la preparación. Existe más oxígeno en el color rojo que en el substrato de preparación, que se atribuye al pigmento rojo.

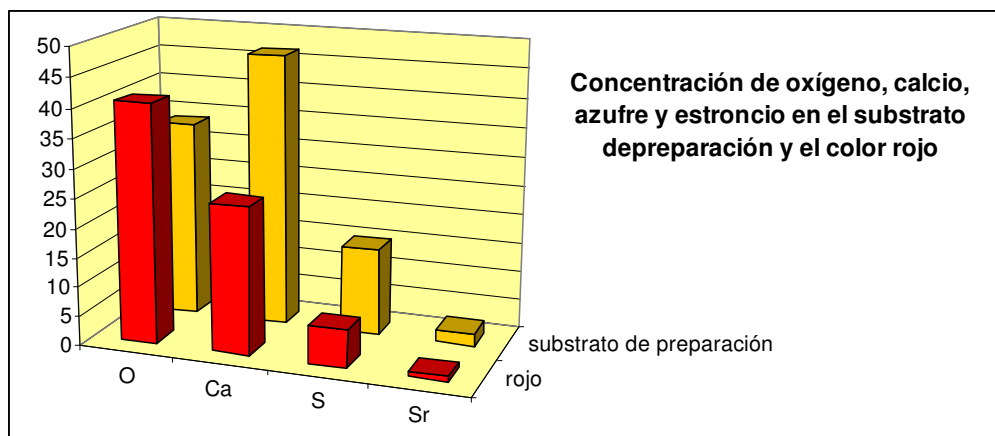


Figura 28. Media de las concentraciones de los elementos oxígeno, calcio, azufre y estroncio detectados con la técnica PIXE para los colores rojos y el sustrato de preparación para todos los puntos medidos sobre rojos y sustrato de preparación.

También se observa una mayor concentración de hierro para el color rojo que para el sustrato de preparación.



Figura 29. Media de las concentraciones de hierro (técnica PIXE) para todos los puntos medidos sobre rojos y sustrato de preparación.

Respecto al resto de los elementos, parece existir algo más de silicio que en el sustrato de preparación, y magnesio, titanio y manganeso que no aparecen presentes en ésta. (Exceptuando un punto en la P.11 donde el sustrato de preparación contiene Mg). Por el contrario, el color rojo posee una menor cantidad de cobre.

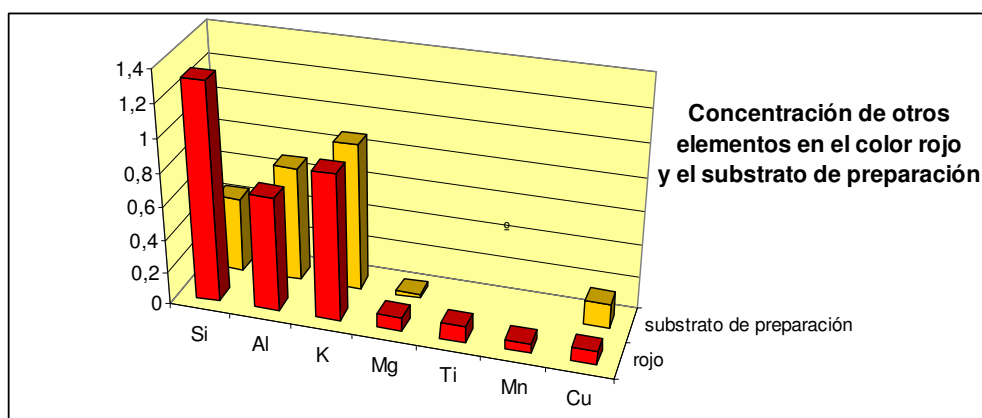


Figura 30. Concentración media de silicio, aluminio, magnesio, titanio, manganeso y cobre para todos los puntos medidos sobre el sustrato de preparación y el dibujo en color rojo. Medidas en % w-w.

Los rojos típicamente empleados en códigos mexicanos provienen de colorantes orgánicos como el ácido carmínico, de compuestos inorgánicos como el minio (Pb_3O_4), el cinabrio (HgS) o el ocre rojo (arcillas con óxido de hierro o hematita Fe_2O_3).

Dada la gran presencia de hierro y la ausencia de mercurio o plomo, todo apunta a que se trata de ocre rojo. No sería un óxido de hierro puro puesto que existen elementos (silicio, magnesio, titanio, manganeso) que también pueden encontrarse en arcillas⁴.

3.4.d. Dibujos previos

Los dibujos previos, poseen un color rosado. En principio se piensa pueden ser también óxidos de hierro pero en menor concentración que para los colores rojos. Los espectros PIXE presentan además de azufre, potasio, calcio o estroncio, hierro y algo de cobre.

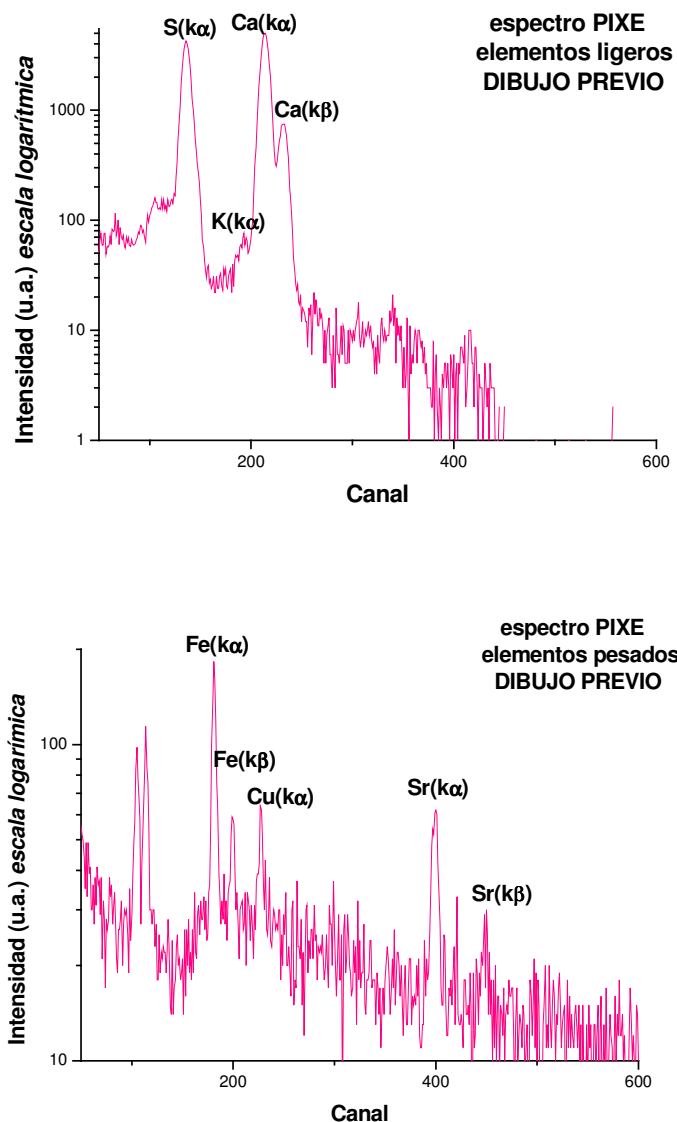


Figura 31. Espectros PIXE para un punto medido sobre el dibujo previo.

Sin embargo, los dibujos previos muestran semejante contenido de hierro al que hay en el sustrato de preparación en general (media 0,71%), y mucha menos cantidad que en los pigmentos rojos (media 21,6%), salvo en el punto P.6, #142, donde la concentración de hierro alcanza casi un 20%. La página 6 no se considerará por haberse realizado sólo una medida en ella sobre el dibujo previo y haberse obtenido un resultado anómalo.

Las medias para los valores de hierro de los pigmentos rojos y los substratos de preparación para algunas páginas por separado varían llegando a darse casos donde parece haber más hierro en el substrato de preparación que en el dibujo previo.

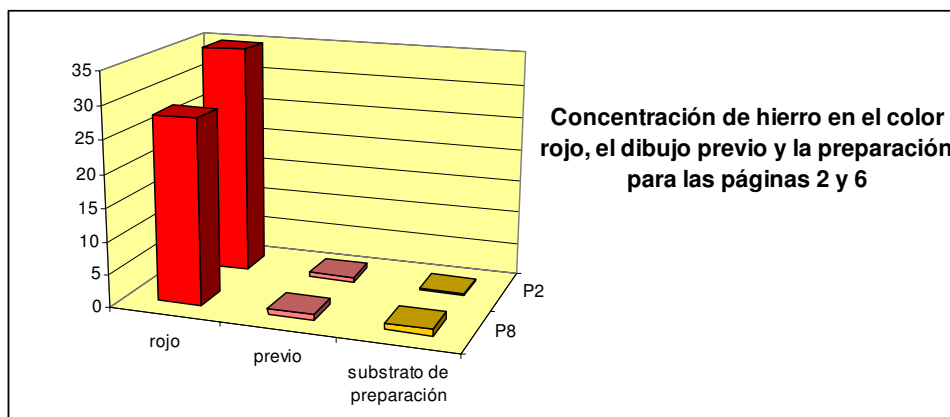


Figura 32. Concentración de hierro en el dibujo previo obtenida mediante PIXE comparada con el presente en el pigmento rojo y en los substratos de preparación, valores en %w-w ($\pm 10\%$).

En el dibujo previo, existe mayor cantidad de aluminio que en la preparación, y ligeramente menos que en el color rojo. Existe una excepción para la página 6 donde se alcanza un 1,12% en este elemento y que corresponde con una gran concentración de hierro (punto #142).

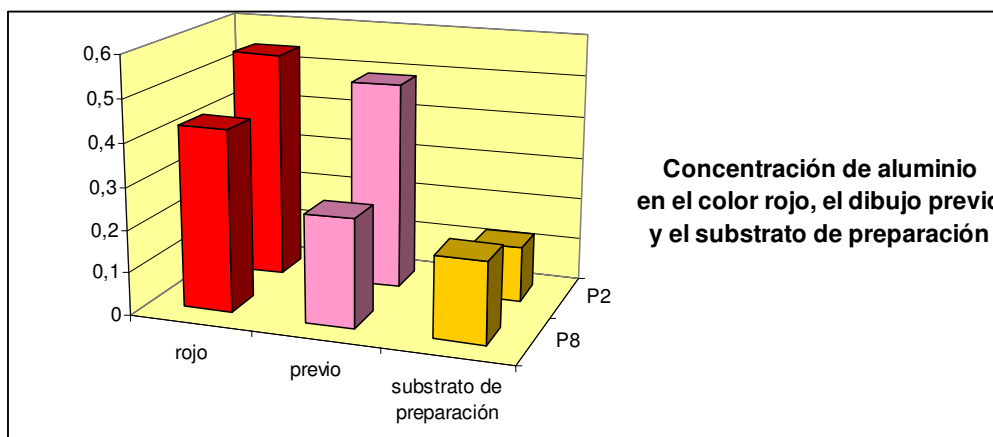


Figura 33. Concentración de aluminio en el dibujo previo obtenida mediante PIXE comparada con el presente en el pigmento rojo y en los substratos de preparación, valores en %w-w ($\pm 10\%$).

Existe una diferente relación entre la cantidad de hierro y aluminio para el color rojo y los dibujos previos (figura 31), que resulta mayor para dos de las tres hojas del códice donde se han realizado medidas para ambos pigmentos, existiendo proporcionalmente mayor concentración de aluminio para el dibujo previo. Se trata de un motivo más para considerar que el pigmento no es un óxido de hierro impuro y diluído.

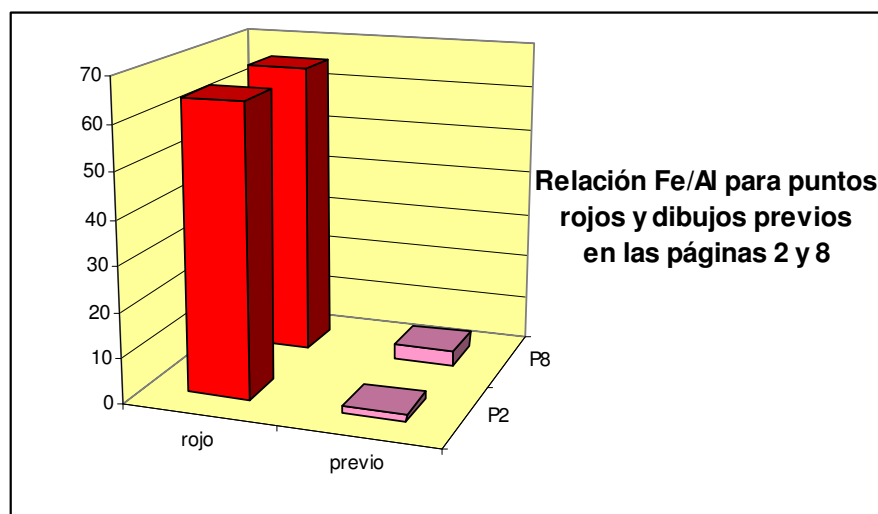


Figura 34. Relación de concentraciones medias aluminio/hierro para las páginas indicadas en el pigmento rojo y el dibujo previo. Medidas de las concentraciones en % w-w.

El resto de los elementos no presentan grandes variaciones respecto a los pigmentos rojos a excepción el cobre, claro que esta cantidad de cobre ya estaba presente en el substrato de preparación.

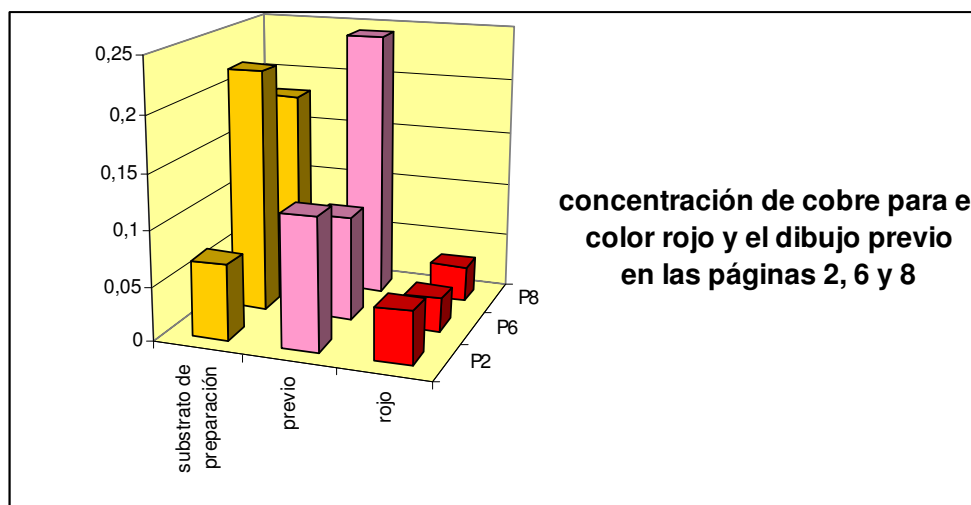


Figura 35. Concentraciones medias de cobre para las páginas indicadas en el pigmento rojo, el dibujo previo y el substrato de preparación. Medidas de las concentraciones en % w-w.

De esta manera cabe suponer que o bien la concentración tan pequeña de hierro existente basta para proporcionar el color rosado, y el pigmento también contiene aluminio; o se trata de un material de origen orgánico que PIXE no puede registrar.

Existe un pigmento artificial⁵ de uso a partir de la primera mitad siglo XIX a base de hidróxidos de hierro y aluminio mezclados con yeso (Rojo de Marte). Este pigmento posee diferentes tonalidades que van del amarillo al violeta y se obtienen mediante calentamiento progresivo. Dados los resultados obtenidos respecto al aluminio y al hierro, no es posible asegurar o no su presencia. El hecho de que el substrato esté formado por sulfato de calcio, tampoco permite discriminar la presencia de yeso en el dibujo previo tal y como se señala en la (figura 35) para medidas tomadas sobre la página 8 del Códice.

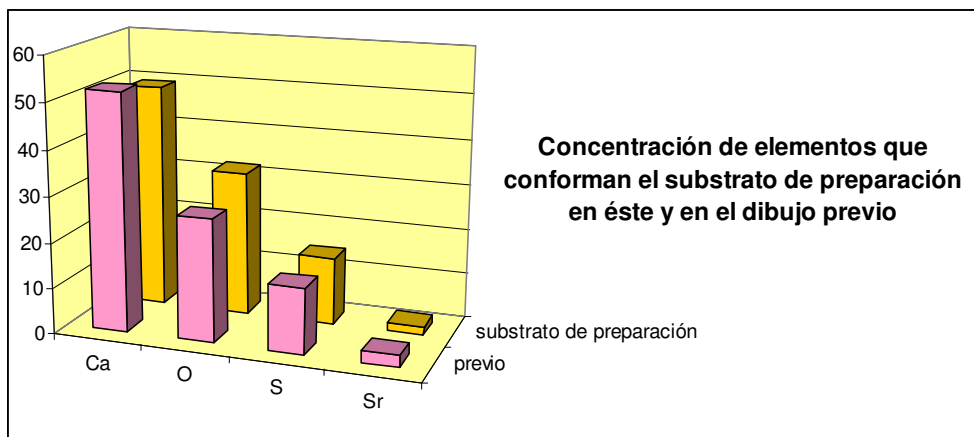


Figura 36. Comparación de concentraciones para elementos presentes en el sustrato de preparación en la página 8 del Códice (preparación y dibujo previo).

3.4.e. Pigmentos de color negro

En los pigmentos negros se observa la misma composición en lo relativo a elementos mayoritarios que aparece en el sustrato de preparación (figura 38).

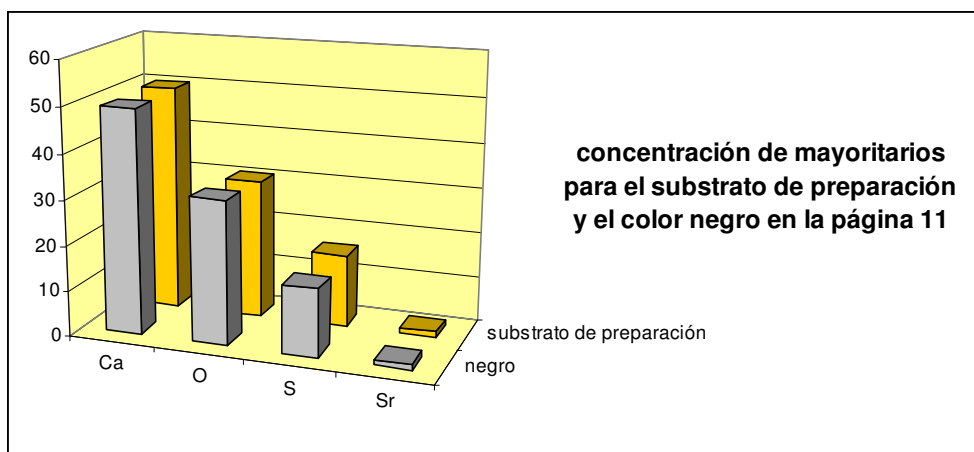


Figura 37. Comparación de elementos mayoritarios en la preparación clara y oscura y el color negro de la página 11. Medidas en % w-w.

El calcio, azufre, oxígeno y estroncio, como en el caso anterior se atribuyen al sustrato de preparación.

Existe una disminución de la concentración del hierro respecto a los colores rojos, así como la del aluminio (figura 39), que hace que los valores sean más semejantes a los encontrados en la preparación.

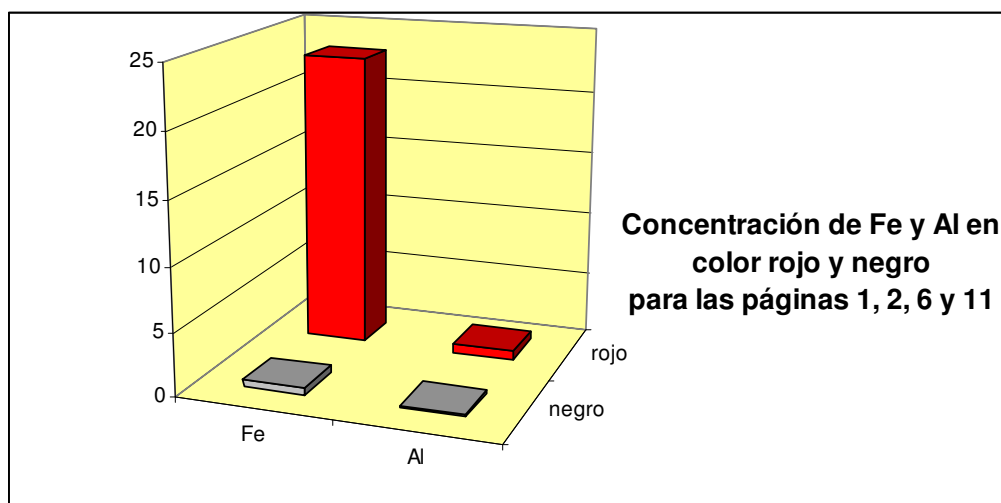


Figura 38. Concentración media de hierro y aluminio en colores rojos y negros para las páginas 1, 2, 6 y 11 del Códice. Los colores rojos aparecen en columnas de esa tonalidad los negros en gris.

El resto también resultan semejantes a los que se encuentran en la preparación. No parece existir ningún elemento que proporcione el color negro al observar los resultados PIXE, y ello apunta a que el negro se ha obtenido a partir de elementos más ligeros que el sodio. En la gráfica a continuación pueden observarse los valores medios de las concentraciones para los puntos medidos en preparación clara, oscura y el color negro del resto de los elementos presentes en el pigmento negro.

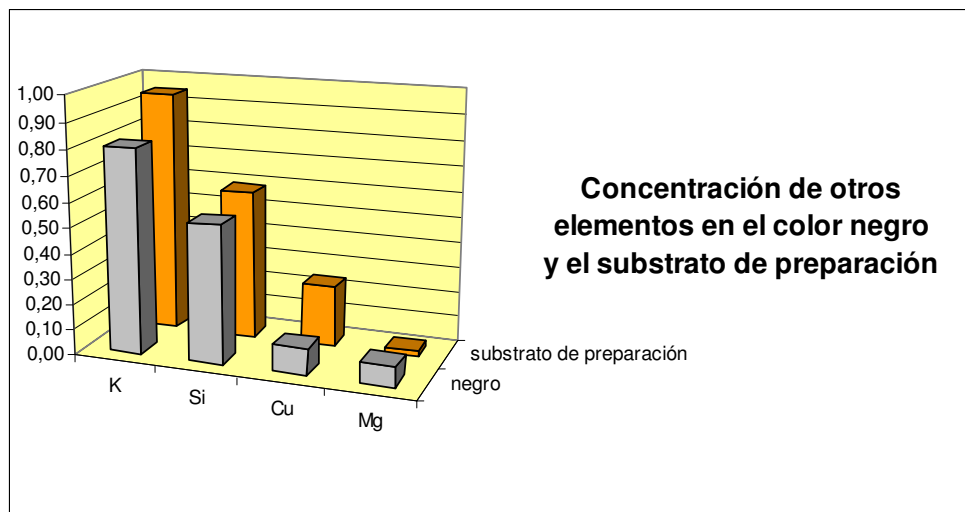


Figura 39. Concentraciones medias de algunos elementos presentes en el color negro y en las preparaciones obtenidas mediante PIXE.

En algún espectro RBS, ha sido posible encontrar carbono. Ello indica la presencia de pigmentos negros al carbón, habituales en códices mexicanos⁴.

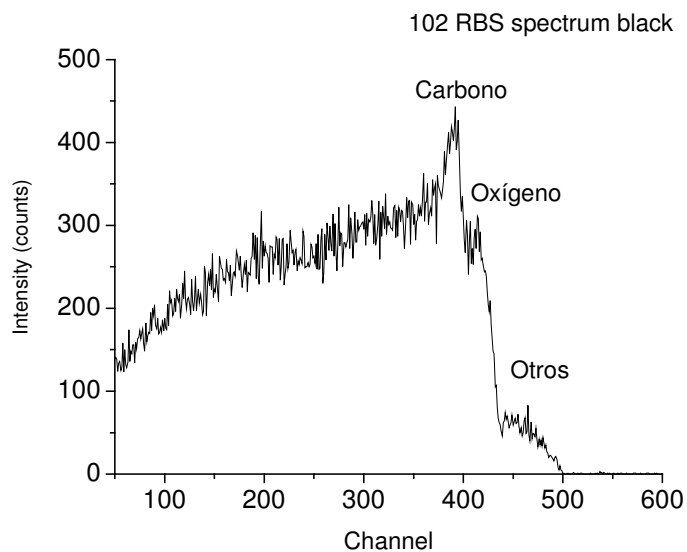


Figura 40. Espectro RBS del punto #102 medido sobre el color negro en la P.11.

3.4.f. Pigmentos de color azul

En artefactos mexicanos⁴, han sido detectados pigmentos azules tales como el esmalte (*smaltino*) un vidrio potásico con presencia de óxido de cobalto; minerales como el lapislázuli ($3\text{NaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{Na}_2\text{S}$) o la riebeckita $(\text{SiO}_3)_4\text{Fe}_2\text{Na}_2(\text{SiO}_2)_4$, arcillas azules (montmorillonita, aerinita).

Los mayas son una cultura que emplea un característico color azul en la decoración de sus manifestaciones artísticas, denominado “azul maya”. En realidad, el azul maya no es un pigmento sino un colorante (índigo) fijado a una arcilla (típicamente paligorskita)⁵.

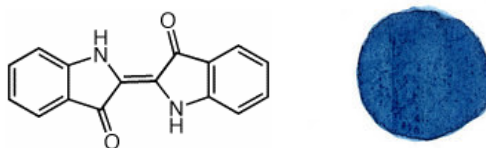


Figura 41. Fórmula química del índigo ($\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$) y aspecto del índigo⁶.

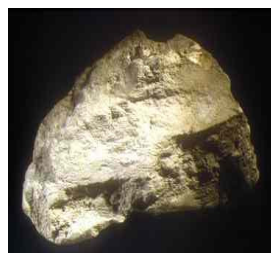


Figura 42. Fórmula química de la paligorskita y fotografía del mineral⁷.

El índigo es un colorante de origen orgánico que se extrae de la planta *Indigofera suffruticosa*, muy conocida en Centroamérica.

La paligorskita es un filosilicato discontinuo (ino-filosilicato) de estructura 2:1:1 donde la capa basal de oxígenos es continua, y los oxígenos sufren una inversión periódica cada cinco posiciones. Este filosilicato dioctaédrico, pertenece a la

familia de las sepiolitas, y posee un tamaño de grano de 8-10 μm y al microscopio presenta una morfología fibrosa.

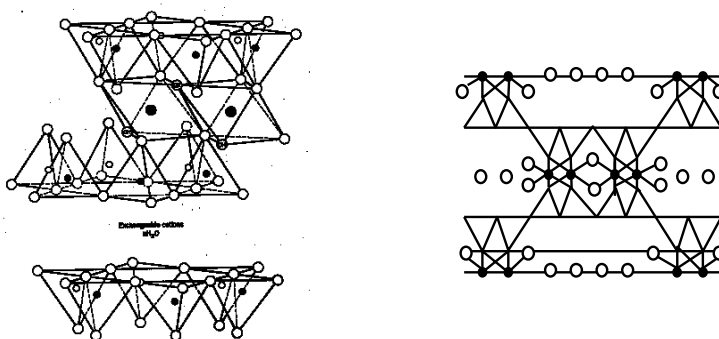


Figura 43. Estructura de un filosilicato 2:1:1⁸ a la izquierda. A la derecha, inversión periódica de oxígenos en un ino-filosilicato⁹.

El uso del azul maya se extiende desde el siglo VIII hasta 1580⁹.

En principio, la presencia de azul maya se detectaría en PIXE a través de la presencia de elementos tales como Mg, Al o Si, presentes en la fórmula ideal de la paligorskita y no relacionados con el sustrato: CaSO_4

Los espectros PIXE muestran para el color azul la presencia de los elementos como Mg, Al, Si, S, Cl, K, Ca, Mn, Fe, Cu, Zr y Sr.

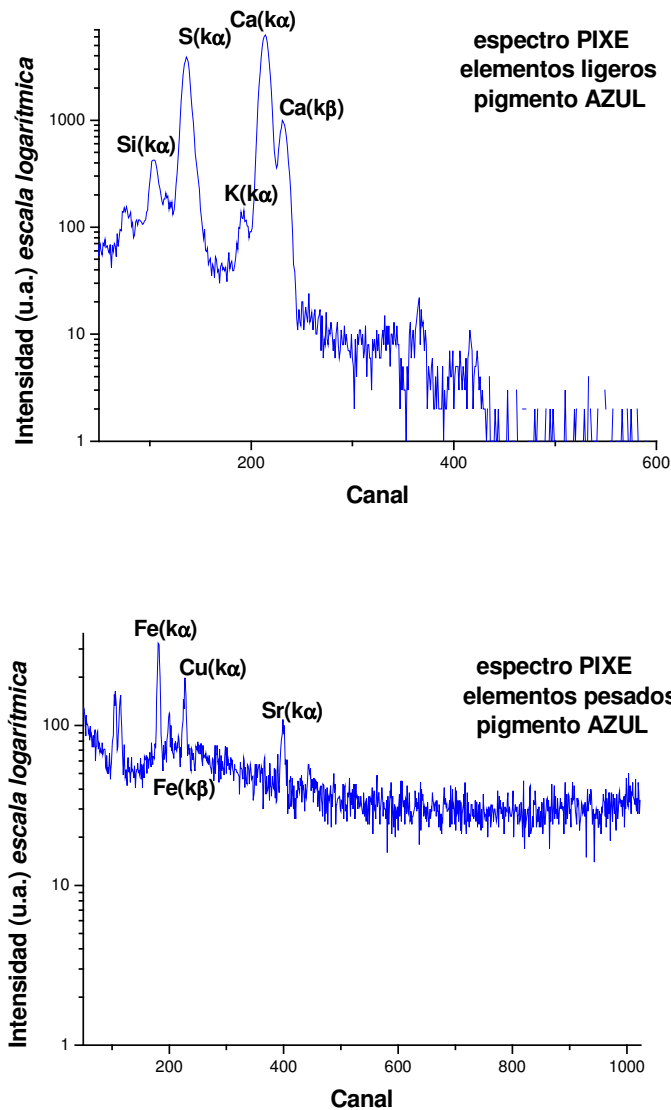


Figura 44. Espectros PIXE para un punto medido sobre el pigmento azul.

De ellos, azufre, calcio, estroncio y oxígeno forman parte de la preparación en concentraciones mayoritarias. El cloro sólo se encuentra en tres puntos medidos sobre color azul (#106, #168 y #169). El potasio, se encuentra en el substrato de preparación en mayor concentración en las zonas oscuras. El manganeso no se encuentra presente en todos los puntos medidos sobre el código (sólo en #168 y #169). El hierro y el cobre están presentes en el substrato y el circonio aparece sólo en un punto de todos los azules medidos (#168).

Descartados el azufre, calcio, oxígeno y estroncio por ser los elementos formadores del sustrato de preparación, así como el cloro, manganeso y zirconio por no estar presentes en todos los puntos azules, la comparación entre concentraciones del resto de los elementos en el sustrato de preparación y en el pigmento azul del código queda de la siguiente manera:

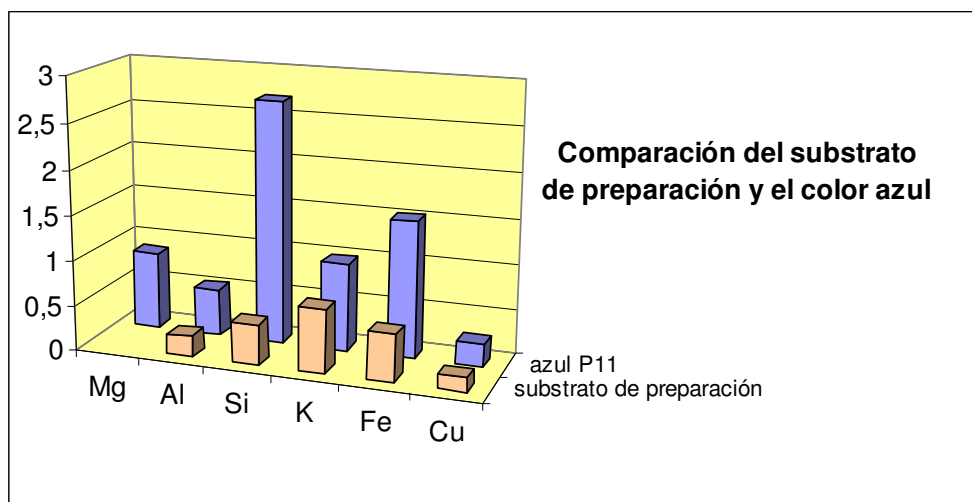


Figura 45. Comparación de concentraciones del sustrato de preparación y el pigmento azul. Para el cálculo de las medias se excluyó el punto anómalo (#136) en el sustrato de preparación.

En los puntos medidos sobre el color azul, se observa una mayor presencia de aluminio, silicio, hierro y cobre, así como la existencia de magnesio, ausente en general de la preparación.

El potasio, el hierro y el cobre son elementos que pueden estar presentes en la paligorskita. El hierro¹⁰ y el cobre se situarían en los huecos Oh de la estructura (siendo más frecuente el hierro que el cobre). El potasio, sería un catión interlaminar.

Aunque los resultados permiten decir que la composición podría coincidir con la de la paligorskita, no es posible asegurar que se trate de la misma. Existen muchas otras arcillas que poseen composiciones semejantes (montmorillonita, aerinita,

riebeckita) u otros compuestos silicáticos. Además, dado que PIXE no registra elementos de número atómico inferior al sodio ($Z=11$), es imposible determinar si hay o no presencia de índigo.

Se requieren otro tipo de estudios que aporten información estructural y que puedan identificar materiales de origen orgánico como el índigo para poder asegurarlo. Existen múltiples arcillas con composiciones semejantes a la encontrada en el código.

3.4.g. Comparación del pigmento azul con otros azules maya

Se han realizado medidas sobre dos muestras de pintura mural azul maya, procedentes de Calakmul y Tulum, para comparar el azul del códice.

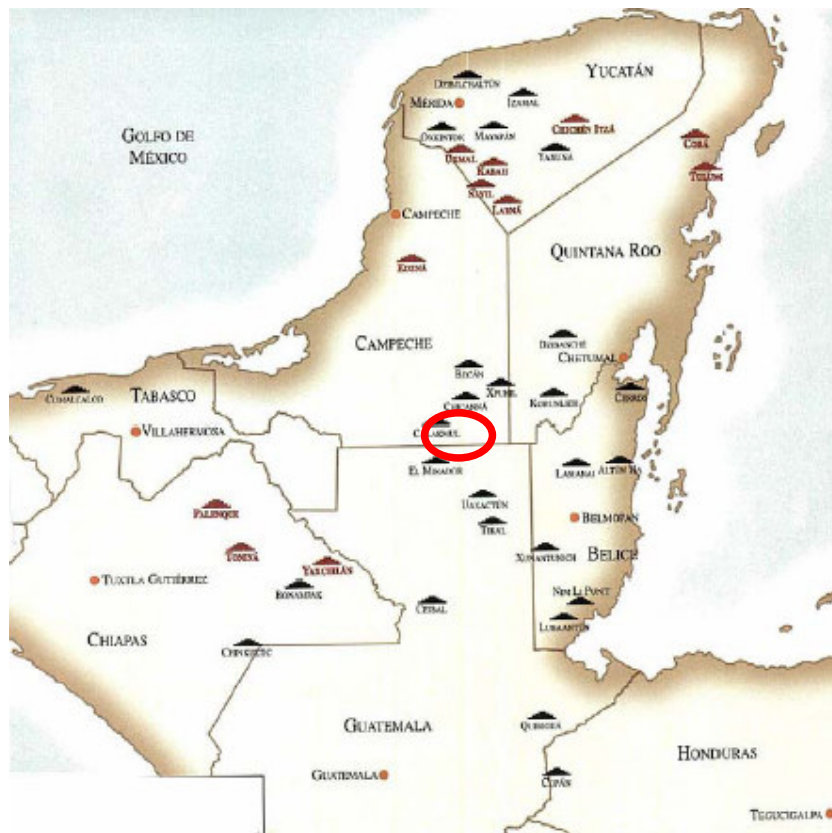


Figura 46. Situación de Calakmul en el mapa Mexicano¹¹.

Calakmul^{12, 13} es una zona arqueológica que se encuentra al Sur del estado de Campeche (México), a 20 km de Guatemala. Su nombre significa “dos despegados cerros” y es la ciudad maya más extensa hasta ahora descubierta. Estuvo habitada entre el Preclásico Medio (500 a.C.) y el Clásico Tardío (1000 d.C.).

La ciudad está situada a orillas de lagos de grandes dimensiones comunicados entre sí por presas y canales realizados por el hombre para el abastecimiento de la población y con el objeto de regar los cultivos. El área urbana fue planeada como diferentes grupos dispersos con espacios regulares entre ellos; se trata de una extensión de 30 km en la que se han localizado 6252 estructuras entre las que figuran templos, un juego de pelota, palacios y casa construídas con piedras labradas, lo que la convierte en la ciudad Maya más extensa; se estima que su población llegó a ser de 60.000 personas.



Figura 47. Vista aérea de la estructura II, Calakmul¹⁴.

Los principales conjuntos arquitectónicos son conocidos como I y II. La estructura II resulta la más grande, poseyendo una planta de dos hectáreas y 40 metros de alto. Se trata de una ciudad conocida por sus estelas de piedra (108 encontradas hasta 1994 de las cuales 68 están grabadas).

Un ejemplo de pintura mural Maya aparece en el edificio 1 de la Acrópolis Norte, tal y como se aprecia en la (figura 42). Se trata de un hallazgo reciente (año 2004) que representa la preparación de un ritual que retrata a una mujer de alcurnia vestida de azul con grifos rojos y joyería en concha y jade. Pertenece al periodo clásico temprano.



Figura 48. Ejemplo de pintura mural de Calakmul en la estructura I. Foto por: Jorge Pérez de Lara / Raíces)



Figura 49. Situación de Tulum en la costa del Mar Caribe¹¹.

Tulum¹⁵, a 128km al Sur de Cancún en el estado de Quintana Roo (México), es otro de los importantes centros mayas que existen. Su nombre original sería Zama, “amanecer”, por estar situada en la costa oriental de México. Estuvo habitada en el periodo post-clásico tardío entre 1200 d.C. y 1521 d.C, aunque su origen parece ser anterior.



Figura 50. Imagen de Tulum

La ciudad, amurallada, se encuentra construída sobre un acantilado. Como punto costero era un lugar de intercambio comercial importante, además de funcionar como centro astronómico¹¹.



Figura 51. Pintura mural de Tulum¹¹.

Por lo general, el pueblo Maya realizaba sus murales sobre CaCO_3 . El proceso contemplaba la obtención de roca caliza (con alto contenido en CaCO_3), su incineración lenta para obtener CaO y su hidratación con agua para aplicarla como hidróxido Ca(OH)_2 , de manera semejante a como se realizan los frescos. La pintura se aplicaba “a fresco” y los contornos de las figuras “a seco”, cuando el Ca(OH)_2 había reaccionado ya con el CO_2 atmosférico para dar lugar a CaCO_3 (fraguado)¹¹.

El sustrato de preparación de las muestras de Calakmul y Tulum es, de acuerdo a la información proporcionada por los arqueólogos que proporcionaron las muestras, CaCO_3 .

El análisis PIXE realizado sobre las mismas reveló las siguientes concentraciones elementales en % w-w:

		Mg	Al	Si	S	Cl	K	Ca	Mn	Fe	Cu	Zr	As	Sr	O
152	Calakmul-1	0,097	0,390	1,869	0,089	0,168	0,702	54,82	0,069	3,555	0,078	---	---	0,781	37,38
153	Calakmul-2	0,155	0,490	1,909	0,111	0,165	0,754	59,26	0,113	2,404	0,087	---	---	0,898	32,65
154	Calakmul-3 (osc)	0,103	0,354	1,205	0,052	0,069	0,532	49,96	0,082	7,873	0,042	---	---	0,780	38,95
155	Calakmul-4 (osc)	0,127	0,331	1,239	0,075	0,075	---	51,89	0,101	7,072	0,048	---	---	0,551	38,49
160	Calakmul-5 (detrás)	0,132	0,154	1,421	0,078	0,041	0,452	58,96	0,018	0,945	0,047	---	---	0,313	37,44
157	Tulum-1	1,411	0,102	0,671	0,214	0,413	0,379	52,53	0,031	0,504	0,071	0,049	---	6,652	36,97
158	Tulum-2	1,455	0,082	0,526	0,302	0,523	0,334	43,41	0,065	0,433	0,096	0,084	---	16,98	35,71
159	Tulum-3 (detrás)	0,450	0,090	0,375	0,544	3,818	0,439	45,57	0,025	0,409	0,104	---	0,037	3,888	44,26

Tabla 2. Concentraciones elementales PIXE de las muestras medidas de azul maya en % w-w $\pm 10\%$.

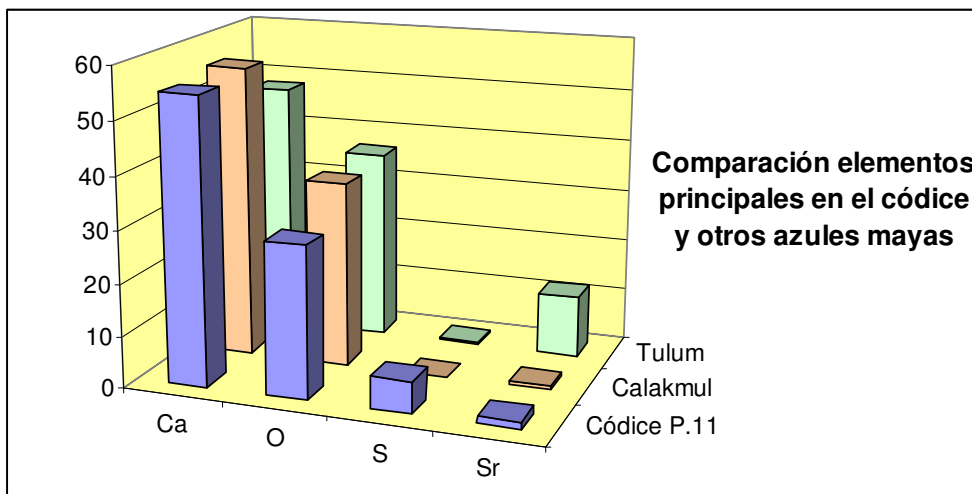


Figura 52. Comparación de elementos principales en la página 11 del código con las muestras de Tulum y Calakmul.

Los elementos calcio, oxígeno, azufre y estroncio se han atribuido en las páginas del Códice al substrato de preparación.

Para todas las muestras (Códice, Tulum, Calakmul) hay presente una gran cantidad de calcio y oxígeno. Como corresponde a un substrato CaSO_4 , en el Códice aparece una elevada cantidad de azufre; mucho más que para la muestra de

Tulum o la de Calakmul, donde la concentración de azufre es insuficiente como para contemplar la presencia de ese sustrato.

Dado que con PIXE no se encuentran más elementos en concentración suficiente como para formar un compuesto de calcio que constituya el sustrato de preparación en las muestras de Tulum y Calakmul, cabe suponer la presencia de carbonatos.

Los espectros de RBS confirman la presencia de carbono para las muestras, tal y como se indica en la (figura 46) para la muestra de Tulum.

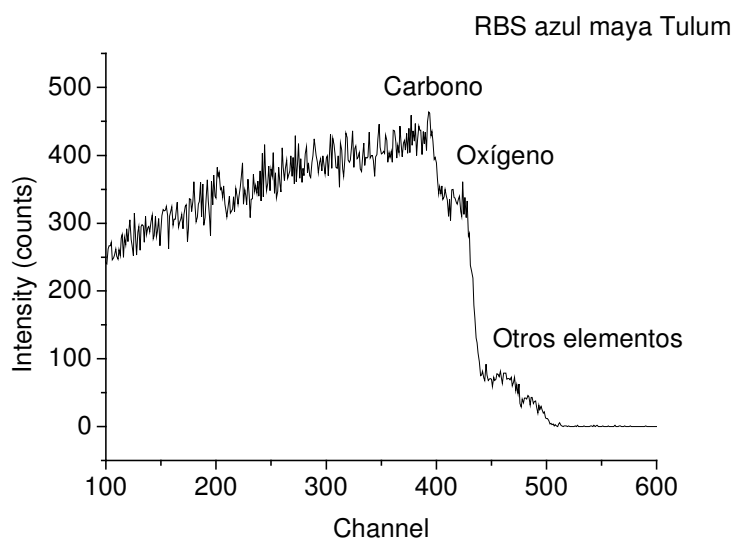


Figura 53. Espectro RBS para punto de medida sobre la muestra de Tulum con pigmento azul.

La elevada concentración de estroncio en Tulum, coincide con una menor cantidad de calcio que en Calakmul, lo que hace pensar que en mientras en Calakmul el sustrato de preparación fue un carbonato de calcio, en Tulum lo que constituye el sustrato es un carbonato de calcio y estroncio.

Así pues, es posible en primer lugar, diferenciar los sustratos de preparación sobre los que se ha depositado el color azul en las tres muestras.

Existen otros elementos comunes a todas las muestras, como el silicio, aluminio, potasio, hierro o cobre. Todos ellos pueden estar presentes en arcillas como la paligorskita, que es el material al que los Mayas fijaban el colorante índigo. El azul Maya, también podía contener calcita, yeso e incluso cuarzo (en menores cantidades)

En la muestra de Calakmul, los puntos analizados sobre zonas oscuras poseen una mayor concentración de hierro (sobre el 7,4% w-w), que en las zonas más claras (3% w-w aprox.) y en general, los valores para este elemento son mayores que en las medidas sobre la muestra de Tulum y el Códice. Cabe destacar para el Códice los valores elevados de silicio, aluminio, potasio, magnesio y cobre. Los puntos medidos sobre la muestra de Tulum mostraron la mayor cantidad de magnesio.

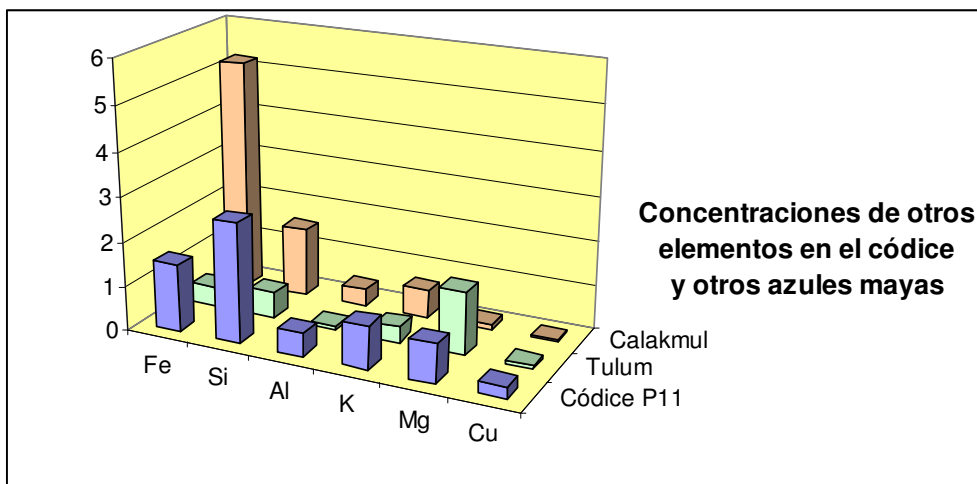


Figura 54. Concentraciones medias de hierro, silicio, aluminio, potasio, magnesio y cobre en las muestras de Tulum, Calakmul y el Códice.

En lo relativo al manganeso, parece encontrarse en todas las medidas de Tulum y Calakmul, pero sólo para dos puntos en el Códice (P11 #168 y #169).

Las concentraciones elementales encontradas para los puntos medidos sobre el color azul en el Códice, no permiten discriminar la arcilla presente como una paligorskita. Sin embargo, por comparación de los elementos presentes en otros

azules Maya (Tulum, Calakmul) es posible observar la existencia de diferencias entre las arcillas presentes en ellos y el Códice, lo que indica que el material con el que se fabricó el azul del código no es el mismo que el empleado para la pintura mural analizada de Tulum o la de Calakmul.

Comparando los valores para elementos presentes en arcillas como la paligorskita que se encuentran en las muestras con sus correspondientes en el código (figura 48) se puede decir que existe una clara diferenciación entre las muestras pertenecientes al código y las de Calakmul y Tulum.

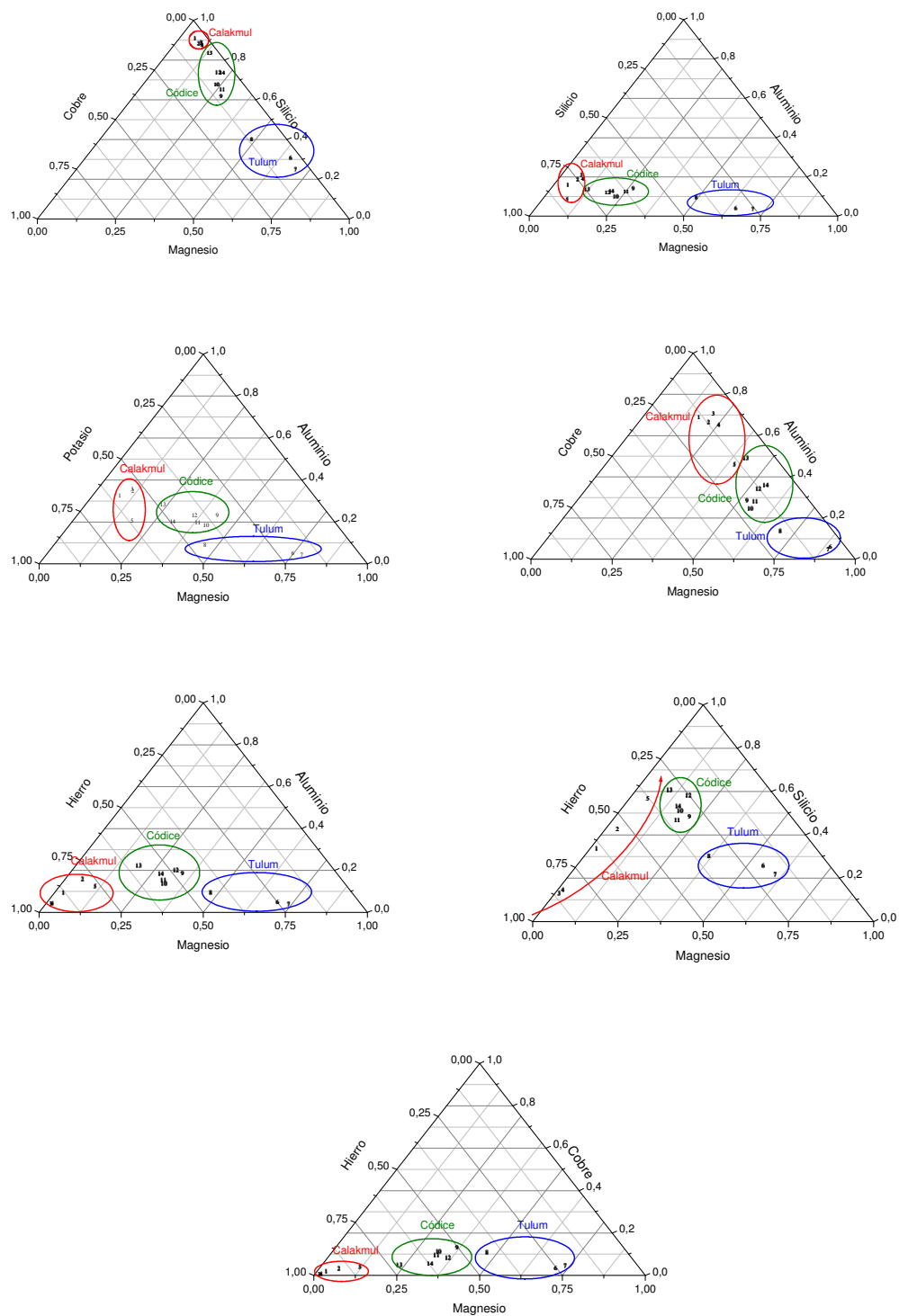


Figura 55. Diagramas ternarios para algunos elementos en las muestras azul maya y el código.

3.5. Discusión de resultados

El Códice Grolier ha sido elaborado sobre un soporte con un elevado contenido en azufre y calcio que indican la presencia de sulfato de calcio. Tanto sulfato como carbonato de calcio son soportes conocidos para la pintura desde la antigüedad.

Se ha encontrado un aumento en la concentración de potasio de los sustratos claros de sulfato de calcio a los oscuros. Se desconoce el origen de esta concentración aunque se asocia a la degradación del sustrato. Los sustratos oscuros poseen además mayor cantidad de hierro, lo que se relacionaría con la degradación del soporte tal y como se ha estudiado para tintas ferrogálicas (aunque no existe sin embargo presencia de este tipo de tintas en el código).

En los pigmentos rojos analizados, destaca como colorante el hierro. El uso de óxido de hierro como pigmento rojo es noto desde la antigüedad. Éste, puede obtenerse a partir del mineral hematite (Fe_2O_3) o ser un óxido impuro que va acompañado de arcillas (ocre rojo)^{4,5}.

La presencia de silicio, aluminio y otros elementos típicos de arcillas, hacen pensar que en código no se trata de un pigmento puro sino quizás de ocre rojo. El ocre rojo, ha sido descrito en códigos de origen mexicano como también lo han sido la cochinilla, el minio (Pb_3O_4), el cinabrio o bermellón (HgS), o mezclas de estos⁴.

La ausencia de plomo permite descartar el minio y la de mercurio el cinabrio. Respecto a la cochinilla, de origen orgánico, parece quedar descartada ante la gran presencia de Fe_2O_3 aunque de estar presente no podría ser detectada mediante técnica PIXE.

El contenido en hierro del dibujo de preparación, de color rosado, podría indicar también la presencia del mismo pigmento que en los colores rojos: Óxido de hierro. La diferencia en la coloración con los pigmentos rojos provendría de una menor concentración de este óxido. La relación Al/Fe en los dibujos previos no se comporta de manera semejante que la para los pigmentos rojos; la mayor cantidad de aluminio detectada en dos de las tres páginas analizadas para estos pigmentos (en la página restante no ocurre así) no puede discriminar la presencia de rojo de Marte (pigmento sintético empleado a partir de la segunda mitad del siglo XIX)⁵. Por una parte, no está establecida la cantidad de hidróxido de aluminio presente en el rojo de Marte, y por otra la presencia de otros elementos que se encuentran en la naturaleza no hace pensar que se trate de un pigmento sintético (por lo general más puro). Sería necesario llevar a cabo más medidas de manera sistemática en todas las páginas del código para aclarar este punto, aunque de acuerdo con los resultados obtenidos la posibilidad de que se trate de un pigmento sintético es pequeña.

En lo relativo al color negro, existen varios pigmentos que contienen carbono⁵ y todos ellos son conocidos desde la antigüedad⁴. Uno de ellos es el negro de humo obtenido artificialmente de la carbonización de gases, aceites y otras materias orgánicas. Es típico de todas las épocas y se caracteriza por contener carbono amorfo.

También existe el negro de vid⁵, que se obtiene de la carbonización de esta planta. Su discriminación de otros negros de carbono es posible porque las partículas del pigmento conservan la estructura celular de la madera de la vid.

El negro de ébano⁵ antiguamente se obtenía por carbonización del ébano; actualmente proviene de la calcinación de huesos. Su distinción de los demás negros que tienen por base el carbono es la notable presencia de fosfato o carbonato de calcio.

Otro pigmento a considerar es el grafito⁵. El grafito es una de las formas alotrópicas en las que se encuentra el carbono como mineral en la naturaleza. Posee una estructura química característica que lo diferenciaría de los demás colores negros. Cristaliza en el sistema hexagonal y se dispone en láminas que se mantienen unidas por enlaces

Existe por último la “tiza negra” (*black chalk*)⁵, que es un material arcilloso de carbono de color negro que tuvo un gran empleo durante época medieval y el renacimiento.

Al no haberse estudiado la estructura de las partículas que conforman el pigmento, no se puede asegurar que se trate de negro de vid. El elevado contenido de calcio en el substrato de preparación (en forma de sulfato de calcio), tampoco permite la diferenciación del negro de ébano. Se requerirían asimismo el empleo de otras técnicas (micro-XRD por ejemplo) para poder identificar el grafito.

La composición de los pigmentos negros no contiene elementos presentes en arcillas en concentraciones superiores a las de otros puntos por lo que no es posible asegurar que se trate “tiza negra” y PIXE no es capaz de determinar la presencia de moléculas de origen orgánico (aceites, etc.) que puedan corroborar la presencia de negro de humo.

Cabe decir sin embargo que entre los pigmentos encontrados en otros códices mexicanos, figura el negro de humo⁴.

La composición encontrada para los puntos medidos sobre el único detalle azul del que dispone el códice en su página 11, sólo permite señalar que a partir de las técnicas empleadas (PIXE, RBS), no es posible asegurar la presencia de azul maya, pero tampoco se puede afirmar que no esté presente; las composiciones de los elementos detectados podrían corresponderse con las de una arcilla como la paligorskita, pero el colorante índigo no es detectable.

Cabe decir, que siendo o no un azul maya, el pigmento es diferenciable del empleado en las muestras procedentes de Calakmul o Tulum, tal y como se ha reflejado en los diagramas ternarios del punto anterior (figura 47), incluso aunque se encuentran en soportes diferentes (sulfato de calcio para el Códice y carbonato de calcio para las pinturas murales); PIXE es capaz de distinguir entre substratos de preparación.

Otros pigmentos azules encontrados en códices mexicanos⁴ son el *smaltino* (vidrio potásico que contiene óxido de cobalto)⁵ o lapislázuli ($3\text{Na}_2\text{O}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2\cdot 2\text{Na}_2\text{S}$)⁵. No se ha encontrado cobalto en los puntos de medida por lo que el *smaltino* quedaría descartado

Respecto a la presencia de lapislázuli, debido a su composición silicática, no es posible descartar su presencia. La mejor manera de identificarlo en este caso mediante PIXE sería a través de la presencia de azufre, no esperable en un azul maya. Sin embargo, el hecho de que el substrato de preparación posea un elevado contenido en este elemento (en forma de sulfato de calcio), impide distinguir ambos pigmentos. Cabría analizar su presencia a través de la técnica PIGE mediante la presencia de sodio, sin embargo es previsible también la presencia de este elemento como contaminante presente en el objeto.

Existen más materiales de base silicática que pueden aportar una coloración azul como la riebeckita o arcillas azules (aerinita, montmorillonita). Sin embargo, ninguno de estos tres últimos ha sido encontrado en códices⁴.

3.6. Conclusiones

La combinación de PIXE y RBS resulta muy útil para la identificación de pigmentos y otros materiales de origen inorgánico.

Así, ha sido posible detectar la presencia de sulfatos de calcio como sustrato de preparación para el código, o la existencia de hierro en elevada concentración que señalaría el uso de óxido de hierro más probablemente como ocre rojo (con arcillas) que como hematite (el mineral sin arcillas) en pigmentos rojos y los dibujos previos.

Más difícil resulta la caracterización del negro con base de carbono, siendo imposible determinar el tipo específico del pigmento. Tampoco es posible afirmar o desmentir la presencia de azul maya en el código, lo que señalaría la concordancia con otros objetos o pinturas murales mayas.

Se requiere por lo tanto completar el estudio aplicando otro tipo de técnicas¹⁸ que permitan observar y conocer la estructura de los pigmentos (micro-XRD, SEM/EDS, micro-Raman, etc.) y determinar la presencia o no de índigo en el documento.

Hasta donde PIXE y RBS pueden detectar, no hay nada discordante en la composición del Código Grolier que haga pensar en su falsedad: No existen pigmentos sintéticos de uso moderno. Ello no permite sin embargo afirmar su autenticidad.

Las técnicas empleadas aportan una gran cantidad de información, pero hay ocasiones en que por sí solas no pueden ofrecer un panorama completo de los materiales empleados.

3.7. Artículos y posters generados a partir del capítulo.

Poster y artículo:

The Grolier Codex: A PIXE & RBS study of the possible Maya document.

H. Calvo del Castillo, J.L. Ruvalcaba, T. Calderón, M. Vander Meeren, L. Sotelo.

(Se presentará en la conferencia internacional PIXE 2007 – Puebla (México)).

Bibliografía

1. C.-F. Baudez; Arqueología Mexicana, Vol. X, número 55, pp. 70-79.
2. H. Kettunen, C. Helmke; Introducción a los jeroglíficos mayas. Manual para el Taller de Escritura, 2ª Edición (2004) (traducción de J.I. Cases Martín). <http://www.mesoweb.com>
3. R. Citlalli López Binnqüst; The endurance of mexican amate paper: Exploring additional dimensions to the sustainable development concept. Tesis de doctorado, University of Twente, Netherlands. Twente University press, Enschede (2003)
4. R. C. González Tirado; Análisis de pigmentos en ocho códices mexicanos sobre piel. Tesis de Maestría en Ciencia de la Conservación, Monfort University (1998). No publicada.
5. M. Matteini, A. Moles; La Chimica nel Restauro, I materiali dell'arte pittorica. Nardini Editore (2003) Firenze.
6. www.answers.com (enciclopedia, 2006).
7. <http://www.sagan-gea.org/hojaredsuelo/paginas/27hoja.html> (2006)
8. E. García Romero, M. Suárez Barrios; Las Arcillas: Propiedades y usos. (http://130.206.170.118/servlet/SBReadResourceServlet?rid=1137164157171_1852249045_2786) (2006).
9. M. Sánchez del Río et al.; Archaeometry (2006) 115-130.
10. M. Sánchez del Río et al.; NIM-B 238 (1-4) (2005) 50-54.
11. M. López Portillo; Conservación de pintura mural de monumentos Mayas del Norte de Quintana Roo, Sección de Restauración INAH Centro Quintana Roo. Conferencia.
12. www.inah.gov.mx/calakmul (2006).
13. R. Carrasco Vargas, M. Colón González, Arqueología mexicana, Vol. XIII, número 75, pp. 30-37.
14. www.famsi.org (2006).
15. www.cnca.gov/cnca/inah/zonarg/tulum.html (2006).
16. N. Grassi et al.; NIM-B 219-220 (2004) 48-52. N. Grassi et al.; X-Ray Spectrom. 34 (2005) 306-309.
18. M. Sánchez del Río et al.; Spectrochimica Acta Part B (2004) 1619-1625.

Parte III, 4. Minerales y gemas

4. Minerales y gemas

4.1. Introducción

Las muestras de tipo mineral se pueden encontrar incluidas en muchos objetos de interés histórico-artístico, tales como joyas y materiales de construcción o decoración (frescos, estucos, mosaicos). Su caracterización puede aportar información acerca su procedencia o de las capacidades de manufactura de culturas pasadas.

El análisis de gemas resulta en ocasiones difícil cuando se emplean técnicas como PIXE debido a que la composición de los minerales de origen natural no es fija, y a que PIXE aporta únicamente información acerca de concentraciones elementales, sin proporcionar una idea de su estructura.

PIXE tampoco puede diferenciar en muchas ocasiones entre gemas y vidrios, y es un dato conocido que existen muchos casos donde las gemas presentes en tesoros han sido sustituidas por imitaciones (cristales de diferente composición pero aspecto semejante) llegando a emplearse vidrios coloreados. Los mayores problemas en este sentido sobrevienen cuando la pieza bajo análisis no está tallada sino pulida, tal y como sucede en objetos antiguos.

La Ionoluminiscencia es una técnica que proporciona información acerca de defectos e impurezas en minerales, y dado que estos defectos o impurezas aparecen en el espectro luminiscente a longitudes de onda características del elemento emisor, ayudan a la identificación de la matriz del mineral.

En este capítulo se presenta la caracterización de una colección de gemas y minerales comunes a través de la detección de sus defectos estructurales e impurezas haciendo uso de la técnica de Ionoluminiscencia. Además, se discute la posibilidad de utilizar esta técnica como herramienta para discriminar unos

minerales de otros de acuerdo con sus emisiones IL, así como su uso para establecer pautas para la diferenciación de minerales naturales de análogos sintéticos e imitaciones.

La IL permite diferenciar entre vidrios y minerales, y apunta en un futuro a ser una técnica que permita determinar el grado de cristalinidad de una muestra. Los espectros IL ayudan en la identificación de gemas y para descartar los análogos sintéticos de éstas así como sus imitaciones. También permiten comprobar algunos aspectos de la teoría del Campo Cristalino, haciendo posible su uso para la distinción entre un conjunto de minerales del mismo grupo (por ejemplo, carbonatos) que poseen el mismo elemento emisor (manganeso).

Las medidas de IL realizadas para esta tesis fueron complementadas en algún caso con medidas PIXE, que contribuyeron a evidenciar ciertos aspectos de la Ionoluminiscencia, tales como su sensibilidad.

Con este estudio se pretende caracterizar una colección de gemas haciendo uso de sus propiedades luminiscentes y encontrar criterios que las distingan de sus análogos sintéticos o imitaciones.

Dado que la luminiscencia de un mineral no depende en principio de la fuente de excitación, y ante la ausencia en muchos casos de bibliografía sobre emisiones IL en minerales, fue posible emplear datos de otro tipo de técnicas luminiscentes tales como Fotoluminiscencia o Catodoluminiscencia, para la identificación de las emisiones de éstos.

Las gemas estudiadas (piedras preciosas y semipreciosas) pertenecientes a la Escuela de Gemología de la Facultad de Ciencias de la UAM, cedidas por el Dr. M. A. Hoyos, así como diamantes cedidos por el Dr. E. Belmont del IFUNAM abarcan distintos grupos de minerales según su composición química: Elementales, carbonatos, óxidos, y varios tipos de silicatos, tanto naturales como sintéticos.

4.2. Experimental

4.2.a. Toma y preparación de muestras

i. Muestras

Mineral			Fórmula	Color
elemental	diamante	natural	C	amarillento, marrón, naranja/marrón y blanco lechoso.
	diamante	natural tratado con radiación	C	marrón naranja-marrón blanco lechoso
	diamante CVD	sintético	C	Gris, incoloro
halogenuros	Fluorita	natural	CaF_2	verde
	titanato de estroncio	sintético	$SrTiO_3$	incoloro
óxidos	circonita	sintético	ZrO_2	incoloro-amarillento amarillo- claro
	yttrium aluminium garnet (YAG)	sintético	$Y_3Al_5O_{12}$	Rosa
	corindón	rubí	natural $Al_2O_3 (Cr^{3+})$	rojo
		zafiro	natural $Al_2O_3 (Cr^{3+}, Fe^{2+} \text{ y } Ti^{4+})$	azul
		zafiro	sintético $Al_2O_3 (Cr^{3+}, Fe^{2+} \text{ y } Ti^{4+})$	azul
carbonatos	espinela	sintético	$MgAl_2O_4$	rojo
	calcita	natural	$CaCO_3$	blanco
	magnesita	natural	$MgCO_3$	blanco
	rodocrosita	natural	$MnCO_3$	rosa
	smithsonita	natural	$ZnCO_3$	blanco
	dolomita	natural	$CaMg(CO_3)_2$	blanco
	aragonito	natural	$CaCO_3$	blanco
	estroncianita	natural	$SrCO_3$	blanco
fosfatos	cerusita	natural	$PbCO_3$	verde
	apatito	natural	$Ca_5(PO_4)_3(F, Cl, OH)$	verde
silicatos	nesosilicatos	cianita	Al_2SiO_5	azul
		granate	natural $Ca_2Al_2(SiO_4)_3$	verde
		grosularia		
	inosilicatos	espodumena	natural $LiAlSi_2O_6$	amarillenta
	ciclosilicatos	berilo	esmeralda natural $(Na, K, Cs) Be_3 \cdot A B (Si_6O_{18})$	verde
			aguamarina natural $(Na, K, Cs) Be_3 \cdot A B (Si_6O_{18})$	azul-verdosa
vidrio	turmalina		natural $Na(Li_{1.5}Al_{1.5})Al_6(Si_6O_{18})(BO_3)(OH)_4$	rosa
	amatista		natural SiO_2	violeta
	vidrio de esmeralda		sintético $(Na, K, Cs) Be_3 \cdot A B (Si_6O_{18})$	verde

Tabla 1. Muestras analizadas.

ii. Toma y preparación de muestras

No fue necesaria ni toma ni preparación de muestra para los análisis PIXE o de IL. Las medidas realizadas en este caso se consideran no-destructivas y no-invasivas. Las muestras fueron montadas sobre soportes de aluminio. Para las medidas IL además fueron envueltas en su parte posterior con aluminio para aumentar la reflexión de la luz.



Figura 1. Algunos de los minerales analizados sobre soportes de Aluminio. De arriba abajo y de izquierda a derecha: Espinela, ópalo arco-iris, esmeralda, zafiro, rubí, granate grosularia, aguamarina, epidota, kuncita, rubí, apatito, turmalina, espodumena, cianita, diamante y fluorita.

4.2.b. Condiciones de medida y set-up

El set-up se describe en el (apéndice 4, punto 4.1) y las condiciones de medida a lo largo del texto, por variar de unos minerales a otros.

4.3. Resultados

4.3.a. No silicatos

i. Elementos nativos: Diamante (C). Espectros de IL y comparación con análogos sintéticos e imitaciones.

Diamante natural

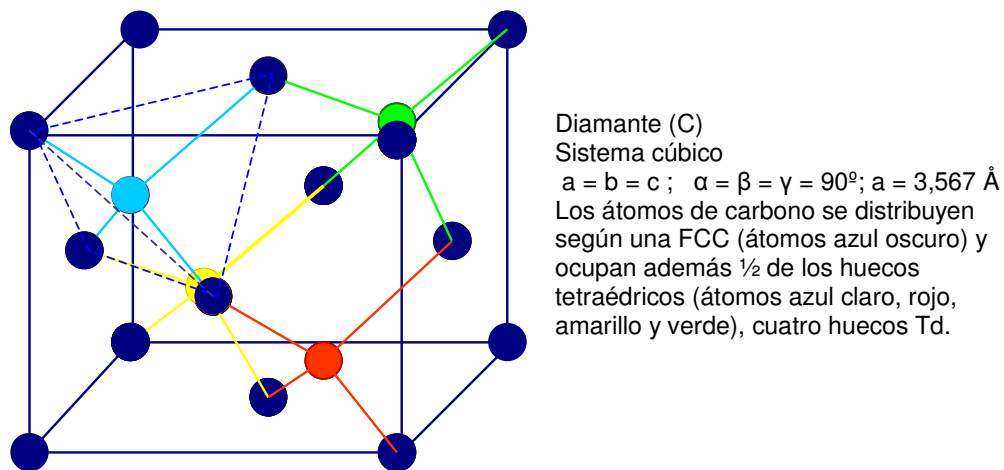


Figura 2. Estructura del diamante.

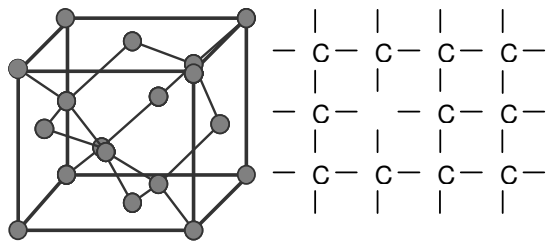
La red del diamante está constituida únicamente por carbono, y es suficientemente estrecha como para no permitir otras impurezas distintas de nitrógeno y boro en su lugar.

La clasificación del diamante sobreviene de hecho de la presencia o ausencia de este tipo de impurezas, así como su coloración y luminiscencia extrínseca. Generalmente los diamantes azules contienen boro, mientras que los amarillos poseen nitrógeno en su interior; los demás colores se atribuyen a la presencia de defectos estructurales. Tanto defectos como impurezas hacen que el diamante resulte luminiscente.

		Presencia en la naturaleza	Nitrógeno	Boro	Defectos cristalinos	Color
Tipo I	a	98%	4000-4500 ppm (0,3 w %) intersticial	---	---	incoloro amarillo
	b	< 0,1%	500ppm (0,06 w %) agregados	---	---	naranja naranja- amarillo marrón
Tipo II					sí	rosa
	a	1-2%	no hay o mín. concentración	---	no	incoloro no específico: amarillo- marrón morado
	b	0,1%	---	sí	---	azul gris

Tabla 2. Clasificación de diamantes.

Los diamantes más comunes son aquellos que contienen nitrógeno y los que presentan defectos cristalinos (*tipo Ia y IIa*). Algunos de los defectos creados por la presencia de nitrógeno que se mencionan en esta tesis son descritos en la figura a continuación.



Red del diamante sin defectos. Los átomos de carbono se representan con el color gris.

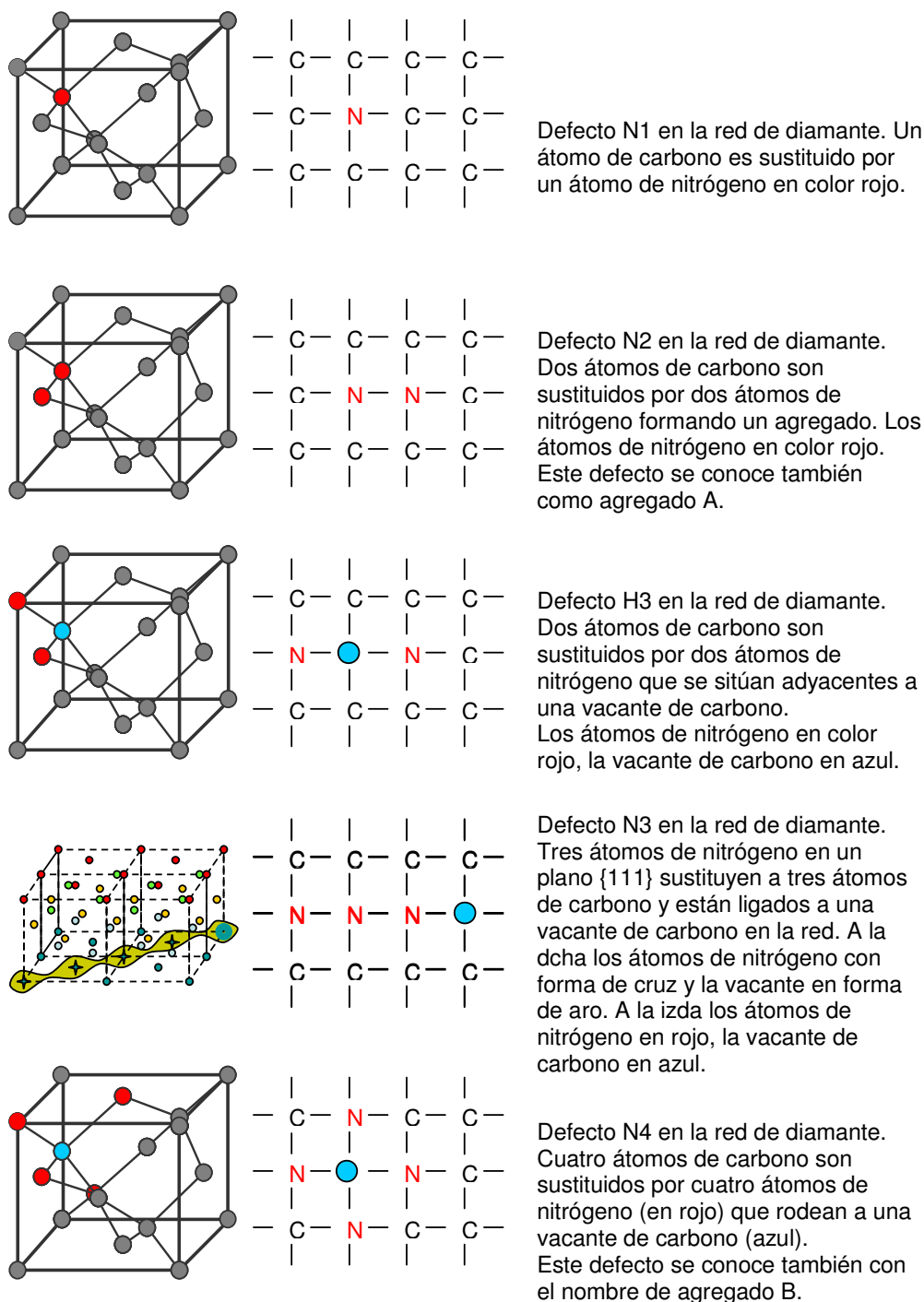


Figura 3. Defectos relacionados con nitrógeno en la red del diamante.

Las impurezas de nitrógeno pueden ir acompañadas de la presencia de vacantes de carbono o no. Cuando existen vacantes de carbono hay que señalar que en la red quedan átomos sin enlazar tal y como se observa en la (figura 4) donde el dibujo (a) muestra una red de diamante sin defectos, el (b) la presencia de una impureza en negro y una vacante en blanco y el (c) la presencia de una impureza en negro, sin que exista vacante de carbono asociada. (b) muestra la ausencia de enlaces.

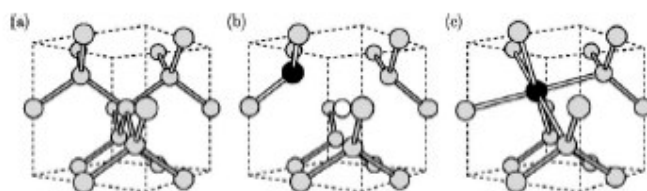


Figura 4. Defectos en la red del diamante³⁶.

Las muestras de diamante natural analizadas fueron:

- Un diamante natural en bruto: Amarillento. No tratado.
- Tres diamantes naturales (marrón, naranja-marrón, blanco-lechoso) tratados con radiación.

Estas muestras, todas presumiblemente de *tipo Ia* (se sabe que son “a” los “IIa” son mucho menos frecuentes en la naturaleza), fueron irradiadas en cámara de vacío con un haz de protones de 1,9 MeV e intensidad de corriente en el orden de los nA a los μ A en la copa de Faraday (F.C.) situada antes de la cámara de análisis la línea del acelerador. Los resultados de las medidas para los diamantes naturales se exponen en la (figura 5) y en la (tabla 3).

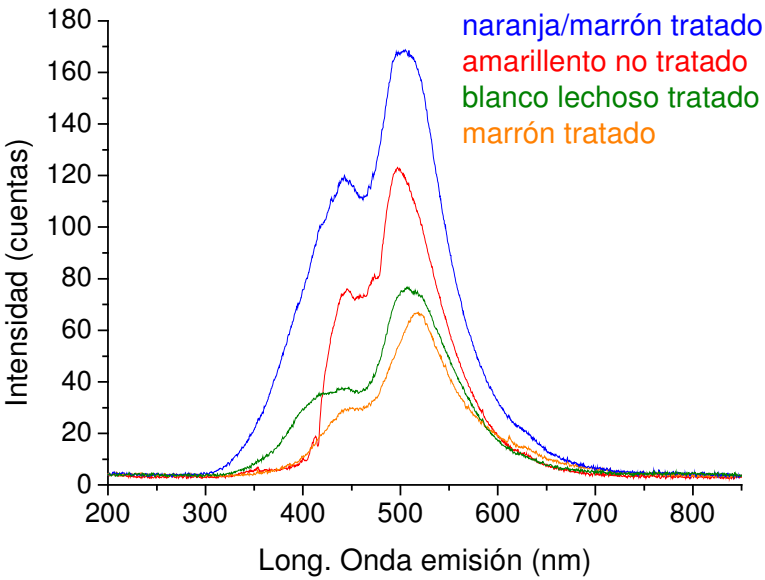


Figura 5. Espectros IL de los diamantes analizados.

Diamantes	I. corr (µA)	Long. Onda emisión (nm) ± 0,9 nm					
Amarillento	4	412	446	473	497	---	---
Marrón	4	420(hombro)	445(hombro)	---	516	612	630(hombro)
Naranja/Marrón	4	415(hombro)	443	---	502	---	622(hombro)
Blanco lechoso	1,5	415(hombro)	443	---	506	---	---

Tabla 3. Diamantes y sus emisiones IL.

Cabe decir que apenas existe bibliografía acerca de IL en diamantes naturales¹, y que la mayor cantidad de información sobre luminiscencia en diamantes versa sobre cristales sintéticos estudiados mediante técnicas como Catodoluminiscencia o Fotoluminiscencia. Muchas de las bandas registradas para diamante natural se han detectado en diamante CVD en la bibliografía.

La primera banda sobre los 412-415 nm es la *zero phonon line (ZPL)* observada en la bibliografía para diamante CVD asociada a un centro N3, que consiste en tres átomos de nitrógeno sobre el plano {111} que sustituyen a átomos de carbono y están ligados a la vacante de un carbono en la red^{2, 3}.

La segunda banda a 445 nm se asocia en diamantes naturales a centros *DAPR* (*donor acceptor pair recombination*) de átomos de nitrógeno asociados a vacantes cercanas³.

La tercera banda a 502 nm aparece en la bibliografía para diamante CVD y se atribuye a centros H3 que constituyen dos átomos de Nitrógeno que sustituyen a átomos de carbono y están asociados a una vacante de carbono en la red².

La cuarta banda a 637 nm también asociada a diamante CVD en la bibliografía se asocia a otra *ZPL*, esta vez relacionada con centros N-V neutros y negativos² o centros N-V negativos⁴; un átomo de Nitrógeno que ocupa una posición de carbono en la red junto a una vacante de carbono sin carga o con una carga negativa.

Las bandas que presentan los espectros se refieren distintos centros de nitrógeno, tal y como se expresa en la (tabla 4).

λ emisión (nm) \pm 0,9nm	Asignación
412-415	Centros N ³
445	DAPR Nitrógeno-vacante
502	Centros H ³
637	Centros N-V

Tabla 4. Asignación de bandas en los espectros del diamante.

Diamante sintético CVD (Charge Vapour Deposited)

Los diamantes sintéticos están han aparecido recientemente en el mercado de diamantes.

El problema estriba en que son indistinguibles de los diamantes naturales por métodos gemológicos tradicionales, siendo necesario recurrir a técnicas de luminiscencia o Raman para ser discriminados.

Las películas de diamante CVD pueden obtenerse por deposición de tetrayoduro de carbono (CI_4)³⁷ o también de metano (CH_4) diluido en gas hidrógeno³⁸. En una fecha anterior al 2001 De Beers anunció la posibilidad de sintetizar diamantes CVD de grosor mayor a 2 mm³⁷.

Los diamantes CVD, sintetizados por primera vez en 1954, se emplean para recubrir los diamantes naturales e inducir colores en ellos; por ejemplo, una película de diamante CVD dopada con boro dará al diamante una coloración azul. El dopante se introduce mediante la adición de gases como B_2H_6 para el boro o N_2 cuando se desea introducir defectos de nitrógeno.

Para la introducción de nitrógeno también se emplea NH_3 ya que resulta mucho más eficiente que el N_2 . Esto sucede porque el gas nitrógeno no disocia fácilmente, lo que significa que el nitrógeno incorporado lo hace preferiblemente como átomos solos³⁸.

Los diamantes CVD medidos: HF01 y MSDIA-200, fueron depositados sobre silicio. A la HF01 le fue removido el sustrato. Las medidas se llevaron a cabo con irradiación de protones de 1,9 MeV de 450 nA (sobre el soporte de Aluminio de las muestras) para el HF01 y 200 nA (también sobre el soporte de las muestras) para el MSDIA-200. Los espectros se muestran en la (figura 6).

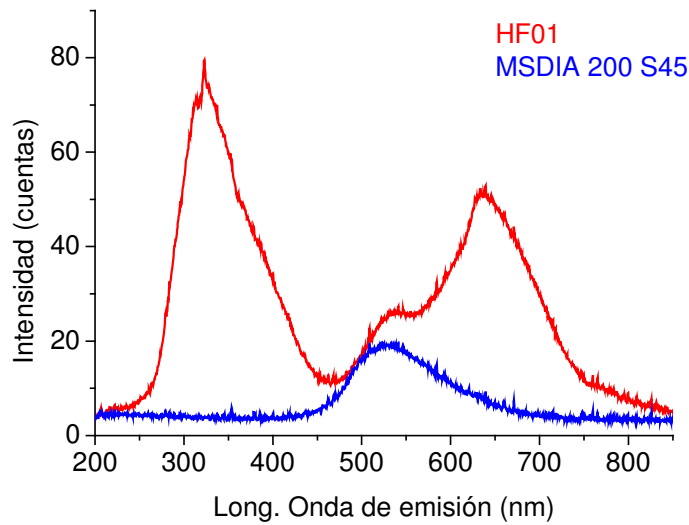


Figura 6. Espectros IL de los diamantes CDV analizados.

CVD	Long. Onda emisión (nm) $\pm 0,9$ nm										
HF01	314(h)	321	325(h)	336(h)	340(h)	360(h)	537	614(h)	---	636(h)	754(h)
MSDIA-200	---	---	---	---	---	---	530	---	625(h)	---	---

Tabla 5. Bandas presentes en el espectro de los diamantes CVD.

La muestra HF01 posee una banda ancha azul entre 250-450 nm, que se relaciona con dislocaciones, defectos intrínsecos ligados dislocaciones^{1, 5}, excitones o recombinaciones en defectos de la red⁶. Dentro de esa banda, el hombro a 360 nm podría atribuirse a un centro DAPR N1 (*donor acceptor pair recombination*) de un nitrógeno³.

La banda ancha de HF01 alrededor de los 400 – 650 nm con centro en 537nm, se conoce como la banda-A⁷, y se relaciona con la presencia de centros N2 también denominados centros-A; nitrógenos agregados por pares. Cae en la zona del espectro naranja.

Otra banda para esta muestra se encuentra como un hombro a 614 nm. La banda que iría de 580 – 630 nm se relaciona con altos contenidos de nitrógeno. A

620nm en la literatura se describe una banda a 620 nm correspondiente con un centro N-V⁷.

A 636 nm la muestra HF01 también muestra la *ZPL* debida a centros N-V neutros y negativos² o negativos⁴. Esta banda posee un hombro a 754 nm que se ha relacionado con centros de níquel presente en los diamantes CVD³.

La muestra MSDIA-200, muestra la banda-A en una zona similar a la HF01. La banda-A no se distribuye de manera homogénea en los diamantes CVD. Se cree que es debido a que los centros radiativos poseen diferentes configuraciones o que provienen de *clusters* de defectos correlacionados o compensados entre sí⁷.

De acuerdo con los resultados obtenidos, aunque tanto los diamantes naturales como los sintéticos CVD presentan señales relacionadas con la presencia de Nitrógeno como impureza, los diamantes naturales poseen su banda-A en la zona azul del espectro, mientras que los diamantes sintéticos CVD poseen una banda azul pero también y una banda en la zona naranja del espectro.

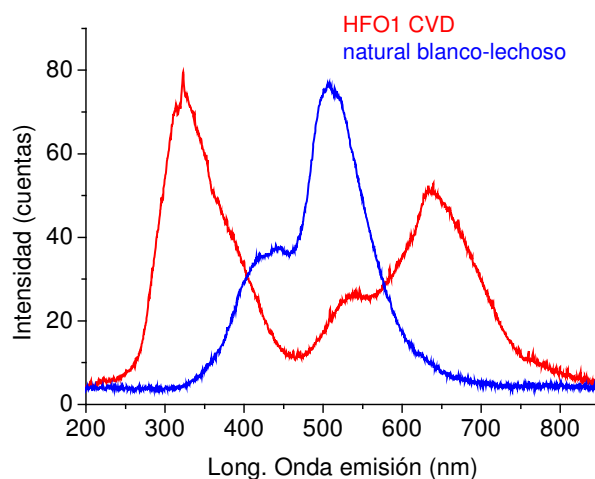


Figura 7. Comparación CVD con diamante natural.

Esta diferencia entre ambos, aportaría un elemento de juicio nuevo hasta ahora no utilizado para la distinción de diamantes sintéticos y naturales, aunque se requiere una profundización sobre el estudio de ambos materiales.

Imitaciones de diamante (elementos emisores metales de transición serie d)

Existen múltiples imitaciones del diamante tales como las que se enumeran a continuación en la (tabla 6). Junto a ellos aparecen datos sobre su dureza, peso específico, dispersión, índice de refracción, carácter óptico o conductividad.

La dureza es la resistencia de un mineral a ser rayado. La escala de Mohs está compuesta por minerales conocidos cuya dureza llega hasta un valor máximo 10 ocupado por el diamante.

El peso específico es una propiedad escalar que depende de la composición química y estructura del mineral, siendo constante para cada gema.

La dispersión es la diferencia entre la desviación mayor (violeta) y menor (rojo) de los distintos colores en los que se separa la luz blanca al atravesar el mineral y refractarse. Se evalúa como la diferencia entre el índice de refracción de la gema iluminada con luz roja y cuando es iluminada con luz violeta de longitudes de onda determinadas.

El índice de refracción es un número adimensional que expresa la relación existente entre la velocidad de la luz en el aire y dentro de la gema. Existen índices de refracción máximos y mínimos porque en los cristales la luz blanca da dos rayos refractados que se propagan con distinta velocidad.

nombre	dureza (mohs)	peso específico	dispersión	índice de refracción	carácter óptico	conductividad
DIAMANTE	10	3,52	0,044	2,417	isótropo	térmico, puede ser semiconductor eléctrico
vidrios al plomo/plata	4,5-5,5	alta	---	---	isótropo	---
circonita	8-8,5	5,56-6,00	---	---	isótropo	---
moissanita	9,25	3,22	0,104	---	anisótropo	eléctrico
YAG	8,25	4,55	0,028	---	isótropo	térmico
GCG	7	7,02	0,045	---	isótropo	térmico
yttralox y otros compuestos de ytrio	7-8 o más	mayor que el diamante	alta a muy alta	---	isótropo	térmico
titanato de estroncio	5-6	5,13	0,060	---	isótropo	térmico
zafiro sintético	9	4,00		1,762-1,770	anisótropo	térmico
espinela sintética	8	3,65	0,020	1,728	isótropo	térmico

Tabla 6. Imitaciones del diamante.

De todas estas imitaciones se han estudiado algunas de las más habituales; el titanato de estroncio (SrTiO_3), la espinela (MgAl_2O_4), el zafiro sintético (Al_2O_3) o la circonita (ZrO_2). Todas ellas son óxidos y sus estructuras se describen más adelante (punto 4.3.a, apartado iii. Al_2O_3 , iv. SrTiO_3 , v. MgAl_2O_4 , vi. ZrO_2).

Los espectros de IL obtenidos para estos materiales bajo irradiación con haz de protones de 1,9 MeV de intensidades variables se disponen en la (figura 8 y 9) en comparación con el espectro del diamante natural amarillento. Las bandas observadas en los mismos en la (tabla 6).

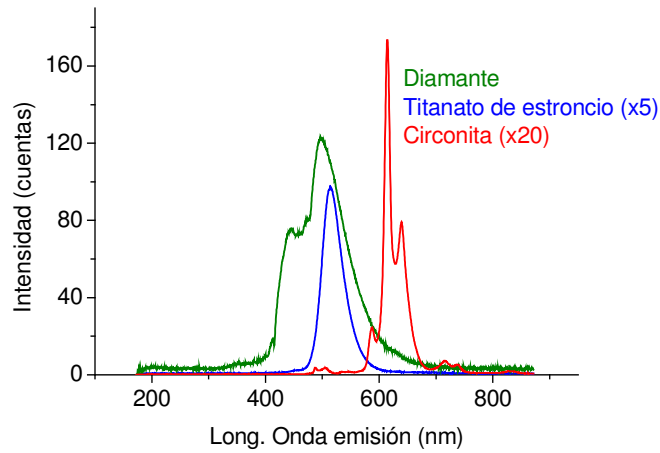


Figura 8. Comparación de espectros IL del diamante, titanato de estroncio sintético y circonita sintética. La intensidad de los espectros del titanato de estroncio y la circonita ha debido de ser reducida para una mejor visualización de la imagen.

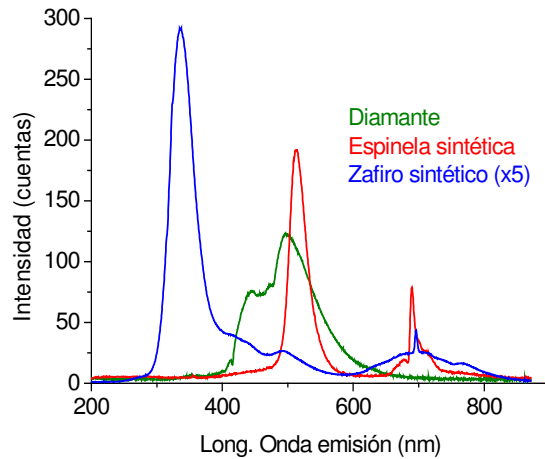


Figura 9. Comparación de espectros IL del diamante, espinela sintética y zafiro sintético. La intensidad del espectro del zafiro ha debido de ser reducida para una mejor visualización de la imagen.

Material	I. corr (μA)	Emisión Mn^{2+} λ (nm)	Emisión Cr^{3+} λ (nm)	D. Intrínsecos λ (nm)
titanato de estroncio	1,6	514	---	---
circonita	3	487, 505, 613, 639, 738	---	---
zafiro sintético	3		696, 600-750	336
espinela sintética	3×10^{-2}	513	689, 650-740	---

Tabla 7. Asignación de bandas en los espectros de imitaciones del diamante.

Tanto el titanato de estroncio (SrTiO_3) como la circonita (ZrO_2) y la espinela (MgAlO_4) presentan bandas debidas a la emisión del manganeso. En sus estructuras, el manganeso se encuentra como impureza sustituyendo determinados cationes: En el titanato de estroncio sustituye al titanio en coordinación tetraédrica⁸, en la circonita la emisión tiene lugar desde huecos octaédricos^{11, 12} y en la espinela la emisión proviene también de los huecos tetraédricos⁸ donde sustituye al magnesio.

El zafiro sintético y la espinela sintética⁸ muestran bandas debidas a la presencia de Cr^{3+} a 696 y 689 nm respectivamente. En ambos casos el cromo sustituye al aluminio en coordinación octaédrica¹². El zafiro sintético muestra además señales relacionadas con impurezas de Ti^{3+} y Fe^{3+} que también sustituyen al Al^{3+} en los huecos tetraédricos en bandas que aparecen a más de 700 nm, así como una banda a 336 nm debida a la presencia de defectos intrínsecos.

Los espectros de luminiscencia de estos materiales serán comentados más ampliamente en (punto 4.3.a, apartado iii. Al_2O_3 , iv. SrTiO_3 , v. MgAl_2O_4 , vi. ZrO_2).

Imitación de diamante (elemento emisor tierra rara)

Otra imitación que actualmente se está empleando en joyería para el diamante es el granate de ytrio y aluminio o YAG (*yttrium aluminium garnet*). Los YAGs ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$), fueron primeramente empleados como materiales para láseres de IR, pero cada vez son más aceptados como imitación del diamante. Su estructura puede encontrarse en el (punto 4.3.a, apartado vii. YAG). El YAG estudiado fue comprado como material de joyería, de tal manera que aunque se sabe que normalmente contienen tierras raras, en el momento del análisis se desconocía cuál era el elemento emisor.

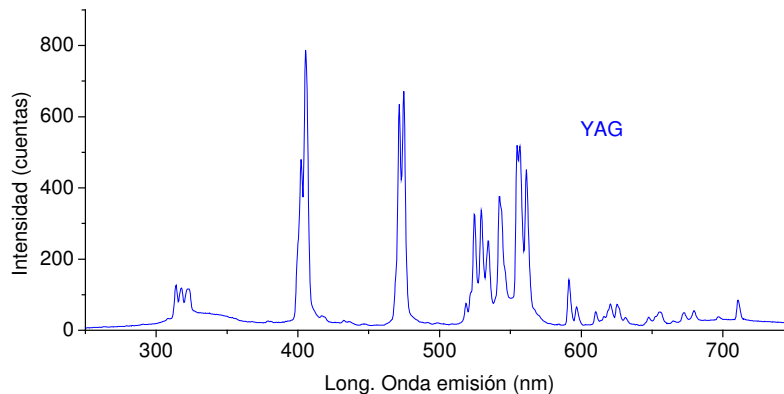


Figura 10. Espectro IL del YAG.

El espectro de IL (figura 7) reveló una serie de bandas poco parecidas al espectro de un elemento de transición-d o a defectos intrínsecos. En él se ha reconocido la presencia de Er^{3+} como elemento emisor. Ver más en (punto 4.3.a, apartado vii. YAG).

Ninguna de las imitaciones de diamante aquí analizadas presentan bandas relacionadas con la presencia de nitrógeno, ni tampoco el diamante natural tiene por emisores elementos de transición-d o tierras raras que son característicos de sus imitaciones, por lo tanto es posible diferenciar el diamante de las imitaciones estudiadas a partir de su espectro de Ionoluminiscencia.

ii. Haluro: Fluorita. Espectro de Ionoluminiscencia y decaimiento de la señal IL con el tiempo.

El nombre de la fluorita proviene del latín “*fluere*” que significa “fluir”, debido a que funde con mayor facilidad que ciertas gemas con las que se confunde (P.F. = 1360°C). Su color suele ser variado, siendo más comunes las verdes, amarillas, anaranjadas y violáceas.

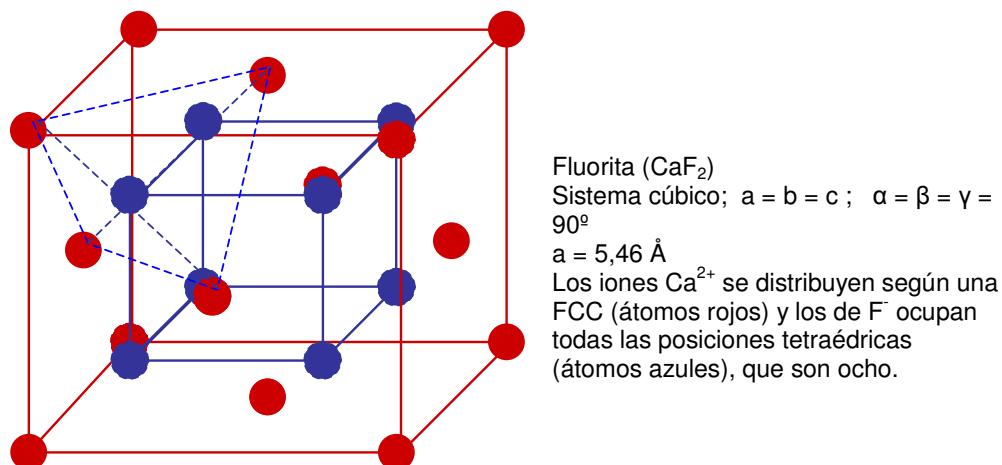


Figura 11. Estructura de la fluorita.

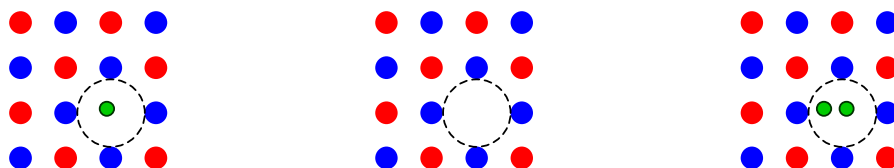
La estructura de la fluorita consiste de una celda cúbica centrada en las caras formada por iones Ca^{2+} . En los ocho huecos tetraédricos que genera esa distribución de átomos, se alojan iones F^- .

En la fluorita es típico encontrar impurezas tales como Y^{3+} o Cs^{2+} en sustitución del Ca^{2+} o tierras raras (Eu^{2+} , Eu^{3+} , Pr^{3+}) y defectos intrínsecos. Las fluoritas violetas, suelen contener cantidades apreciables de Sr^{2+} mientras que en las verdes puede aparecer Sm. La luminiscencia de las violetas se atribuye a la presencia de Eu, mientras que las de luz amarillenta se relacionan con Y.

En el espectro de la fluorita verde (figura 13) tomado durante su irradiación a 1,9 MeV y 1,9 μA de corriente (F.C.) se observa una banda ancha con varios picos a 250, 275, 300, 320, 340, 380, 413 y 485 nm, que se atribuyen a defectos intrínsecos, centros F_3^+ y F^+ ^{27, 28, 29}.

Los defectos intrínsecos o centros F, consisten en un electrón atrapado en una vacante de un ión negativo (halógeno, en este caso flúor) dentro del cristal. Un defecto F es neutro porque el electrón introducido en lugar del anión hace que la carga de la red se mantenga neutra. Cuando se habla de centros F^+ , se hace referencia a vacantes de aniones que no han sido ocupadas por electrones de manera que la carga no ha sido compensada y se obtiene una estructura con carga

positiva. Existen también los centros F^- que son vacantes de anión ocupadas por dos electrones, haciendo que el balance de cargas en la red sea negativo.



Defecto F^- : Los cationes en azul y aniones en rojo. El electrón en verde ocupa la vacante de un anión.

Defecto F^+ : Los cationes en azul y aniones en rojo. No hay electrón que ocupe la vacante del anión.

Defecto F^- : Los cationes en azul y aniones en rojo. Dos electrones ocupan la vacante del anión.

Figura 12. Defectos F.

Los diferentes defectos F que se acaban de ver pueden agregarse también. Cuando dos defectos F aparecen juntos se tiene un centro F_2 , si son tres el centro es F_3 .

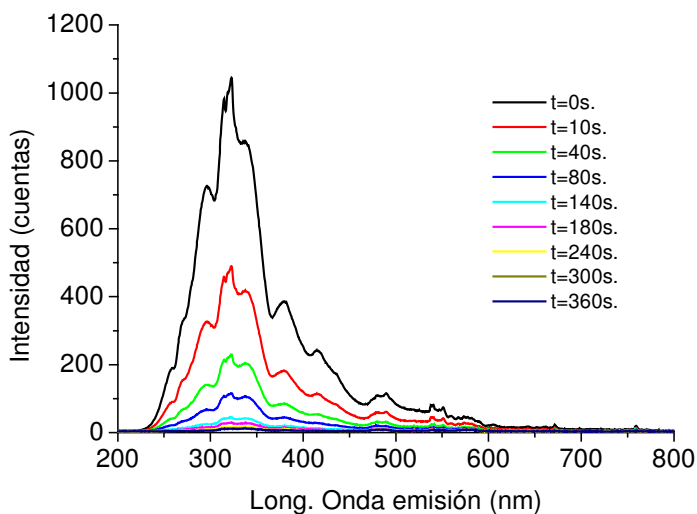


Figura 13. Espectro de la fluorita tomado a distintos tiempos durante su irradiación continua.

Durante la irradiación se ha observado un decaimiento en la señal para todas las muestras estudiadas. Para la fluorita verde, se ha capturado el espectro a tiempos de irradiación desde $t = 0s$. a $t = 360s$, obteniéndose la imagen de la (figura 14).

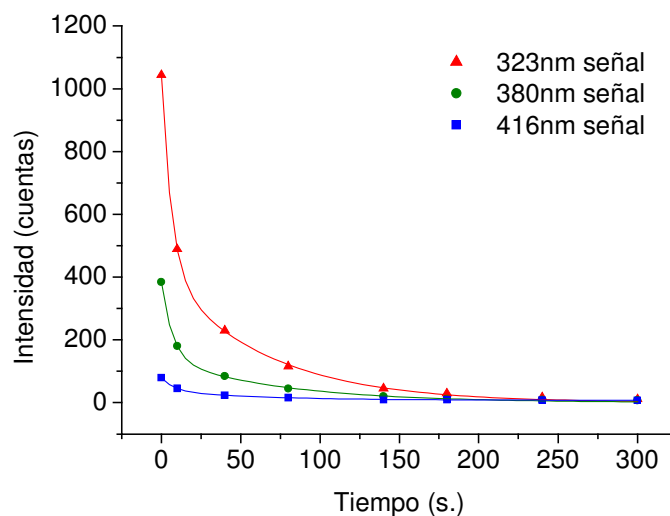
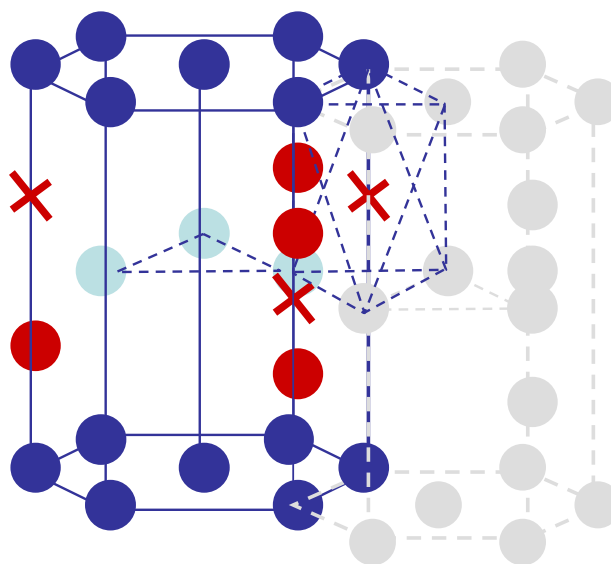


Figura 14. Decaimiento de la señal de la fluorita para tres bandas seleccionadas.

La variación de la intensidad con el tiempo ha sido típicamente relacionada con efectos de calentamiento en la muestra y procesos de “amorfización” que acompañan la irradiación con protones. De acuerdo con los datos obtenidos, existen dos fenómenos de desexcitación competitivos entre sí. En principio el sistema luminiscente emite luz como mecanismo de desexcitación; seguidamente, la creación de fonones crece y se dan desexcitaciones no radiativas, produciéndose un decaimiento en la señal luminiscente, el calentamiento de la muestra y dadas las condiciones, su “amorfización” ^{11, 30, 31}.

iii. Óxidos, Corindón: Rubí y zafiro (Al_2O_3). Espectros de IL, sensibilidad de la técnica IL y comparación de corindones naturales con análogos sintéticos e imitaciones.



Corindón (Al_2O_3)

Sistema hexagonal: $a = b \neq c$; $\alpha = \beta = 90^\circ$; $\gamma = 120^\circ$; $a = 4.76 \text{ \AA}$; $c = 12 \text{ \AA}$
 Los iones O^{2-} (átomos azules) ocupan los vértices de la celda hexagonal así los centros de las caras superior e inferior y se disponen también formando un triángulo al centro. Los iones Al^{3+} (átomos rojos) ocupan 2/3 de las 6 posiciones octaédricas existentes en la celda. Las cruces representan espacios octaédricos no ocupados.

Figura 15. Estructura del Corindón.

El corindón es un óxido de aluminio que se presenta en la naturaleza en forma de dos piedras preciosas; rubí (Al_2O_3 : Cr^{3+}) y zafiro (Al_2O_3 : Fe^{2+} , Ti^{4+}). Éste, presenta una estructura (figura 10) de tal manera que existen una serie de huecos de geometría octaédrica donde se disponen los átomos de Aluminio. El color y la luminiscencia en el rubí se debe a la presencia de cromo en una proporción igual o superior al 1% en sustitución del aluminio en esos huecos octaédricos, mientras que en el zafiro el color se relaciona con fenómenos de transferencia de carga entre Fe^{2+} y Ti^{4+} que sustituyen de manera acoplada al aluminio (de nuevo en los huecos octaédricos) en un 0,01% aproximadamente.



Además de las impurezas mencionadas de Cr^{3+} , Fe^{2+} y Ti^{4+} , los corindones poseen defectos de tipo estructural relacionados con la falta de oxígenos dentro de la red; son los denominados *centros F* (figura 16).

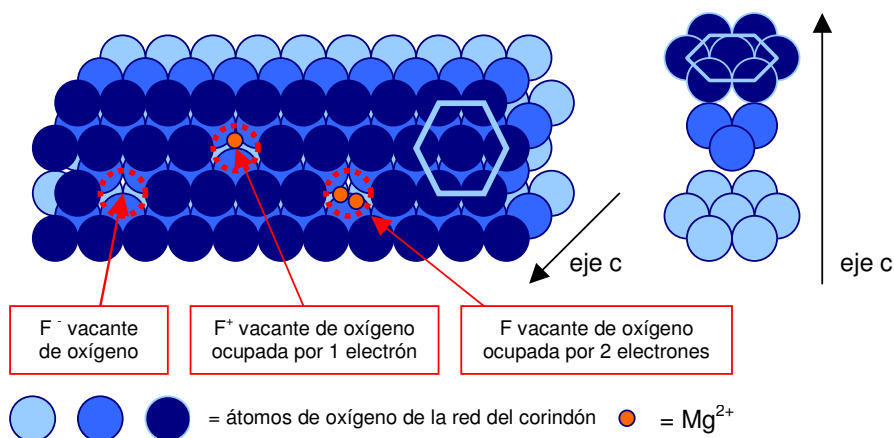


Figura 16. Centros F en la red del corindón.

Espectros de Ionoluminiscencia

Las muestras de corindón natural analizadas fueron: Rubí y zafiro.

Los espectros tomados para el rubí y el zafiro natural, con haz de protones de 1,9 MeV e intensidades de 1μA (F.C.) en el rubí y de 250-300 nA (F.C) se reportan en la (figura 17, 18).

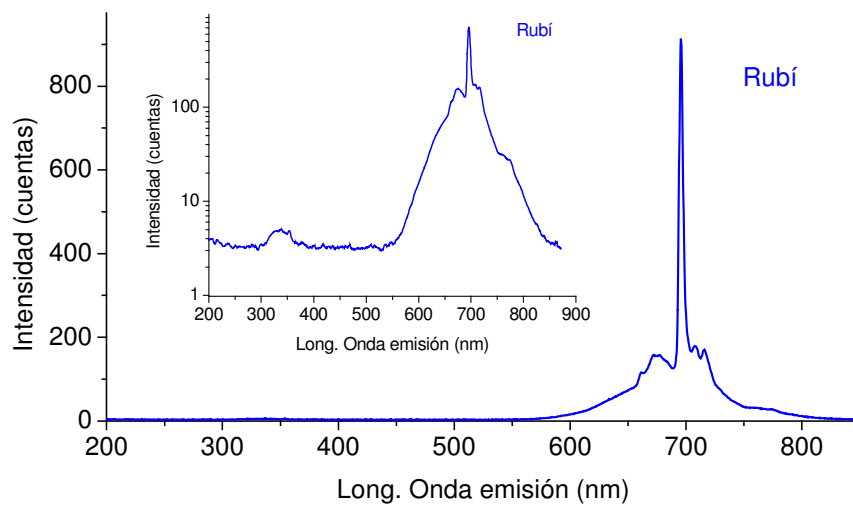


Figura 17. Espectro IL del rubí natural.

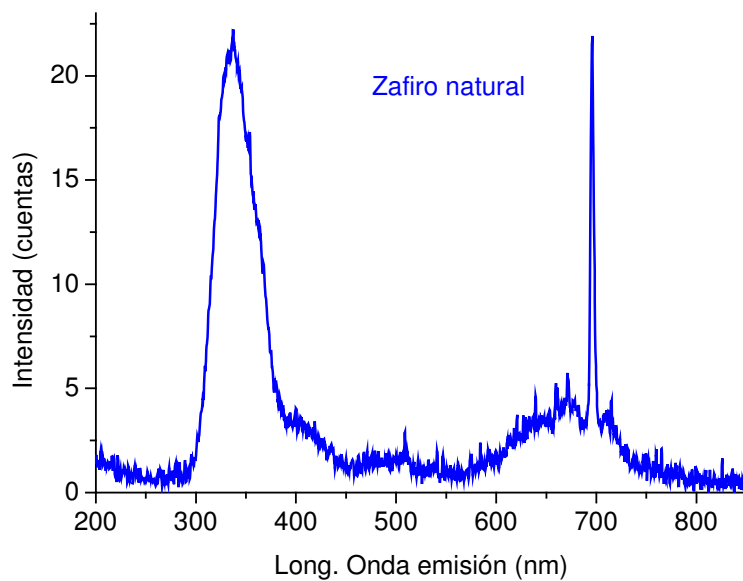


Figura 18. Espectro IL del zafiro natural.

Tanto el rubí¹⁴ como el zafiro natural muestran emisiones debidas al Cr^{3+} ^{12, 15} en coordinación octaédrica y a defectos intrínsecos^{15, 16}, tal y como se expresa en la (tabla 6). Las bandas del zafiro han sido también descritas en otros trabajos sobre zafiros sintéticos^{17, 18, 19}.

	Defectos intrínsecos		Transiciones del Cr^{3+}	
	F^+ centros O^{2-}	F^- centros O^{2-}	${}^2\text{E}_g - {}^4\text{A}_g$	${}^4\text{T}_g - {}^4\text{A}_g$
Rubí	336nm	---	695nm	570-830nm
Zafiro	336nm	417nm	695nm	598-725nm

Tabla 8. Asignación de bandas en los espectros del rubí y el zafiro.

Los centros F son vacantes de oxígeno: Son F^- cuando falta un oxígeno en la red, F^+ cuando el oxígeno que falta ha sido ocupado por un electrón y F cuando la vacante ha sido ocupada por dos electrones. Los centros F^+ y F^- se observan claramente para el zafiro y aunque no es muy visible en la escala lineal, al tomar el logaritmo de la intensidad, se observa también el centro F^+ del rubí, a 336nm.

La presencia del cromo como impureza sustituyendo al aluminio en huecos de simetría octaédrica genera la presencia de dos bandas de emisión en el espectro del rubí y del zafiro. En primer lugar destaca la transición a 695 nm para ambas gemas, como una banda muy estrecha; se trata de la transición electrónica ${}^2\text{E}_g - {}^4\text{A}_g$ también denominada *transición láser del rubí*. Esta banda es una banda prohibida tanto por la regla de selección de spin como por la de Laporte, su aparición se debe a la distorsión momentánea del octaedro donde se encuentra el elemento emisor, de tal manera que el centro de simetría temporalmente deja de existir y la transición se vuelve permitida. En segundo lugar, la banda más ancha y débil denominada en la (tabla 8) como ${}^4\text{T}_g - {}^4\text{A}_g$ ¹², es una transición del cromo permitida por la regla de transición de spin¹³. La anchura de la banda se relaciona con el acoplamiento de la transición con modos vibracionales.

Sensibilidad de la Ionoluminiscencia

La IL es una técnica que resulta extremadamente sensible, capaz de detectar emisores de luz en concentración sub-ppm. Los corindones analizados constituyen

un buen ejemplo al compartir la misma matriz. En teoría la impureza más importante presente en el rubí es el Cr^{3+} que sustituye al Al^{3+} . En el zafiro, son el Ti^{4+} y el Fe^{2+} quienes le otorgan su color al sustituir al Al^{3+} .

El espectro PIXE del rubí (figura 19) muestra la presencia de Cr^{3+} tal y como se ha visto en el espectro IL. El espectro PIXE del zafiro (figura 20) no muestra la transición del cromo, aunque mediante IL sí ha sido detectada su presencia.

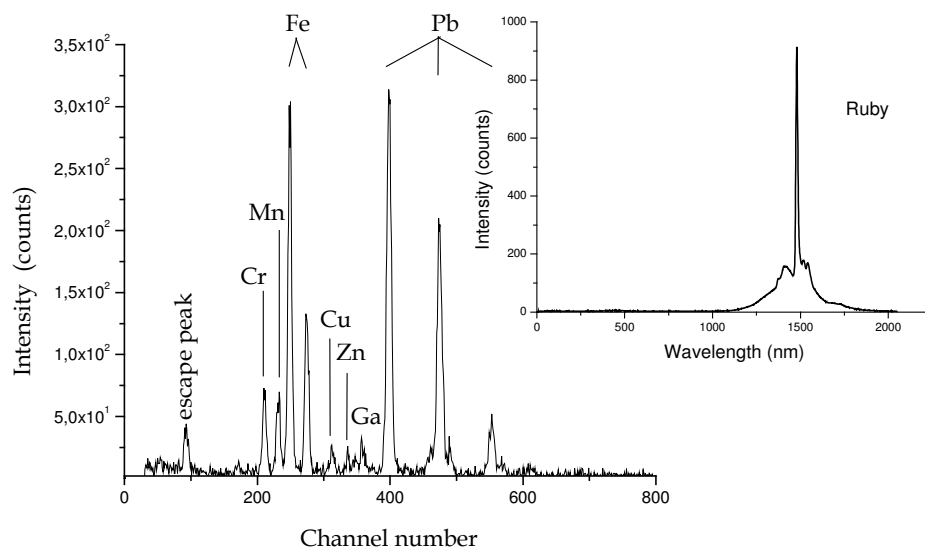


Figura 19. Espectro PIXE del rubí junto a su espectro IL a la derecha en tamaño reducido.

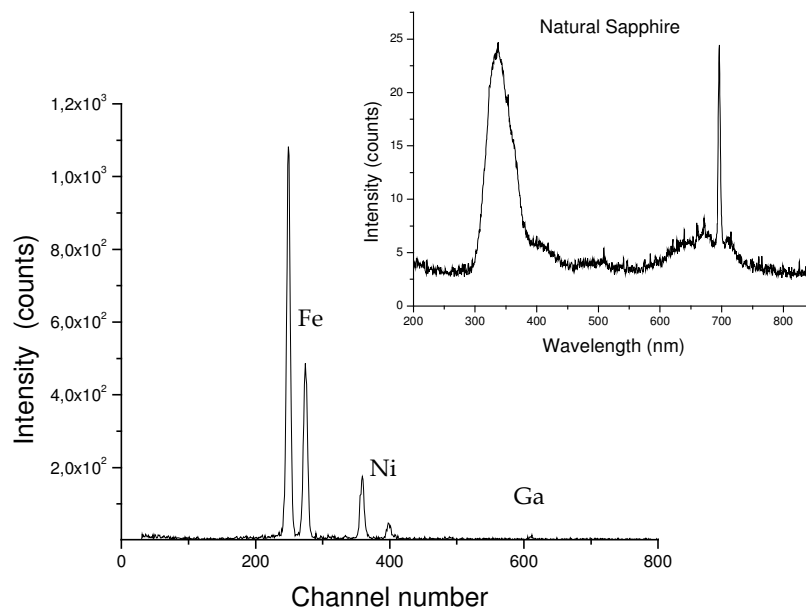


Figura 20. Espectro PIXE del zafiro junto a su espectro IL en tamaño reducido a la derecha.

El hecho de que PIXE no sea capaz de detectar el cromo en el zafiro pero la IL sí, es un indicativo de lo sensible que es la técnica.

Análogo sintético del zafiro (zafiro sintético)

De acuerdo con los resultados obtenidos en los (puntos i, ii) sobre zafiros, un zafiro natural como el que se ha descrito, podría discriminarse del zafiro sintético analizado en base a sus características luminiscentes.

En principio, el zafiro sintético mencionado en el (punto i) presenta bandas semejantes a las del natural (punto ii), destacándose más los defectos intrínsecos y la banda ${}^4T_{2g} - {}^4A_{2g}$, del Cr^{3+} (figura 21).

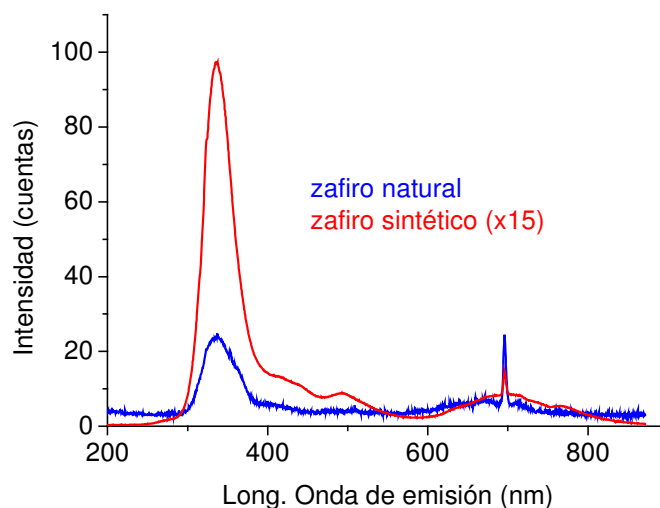


Figura 21. Comparación de espectros IL del zafiro natural y el sintético. La intensidad del zafiro sintético ha sido reducida en el espectro para una mejor visualización de la figura.

Sin embargo, las bandas anchas del zafiro sintético de 600 – 800 nm se atribuyen no sólo a la presencia del Cr^{3+} , sino al Ti^{3+} ²⁰ y el Fe^{3+} ²¹ que en coordinación octaédrica sustituyen al aluminio, tal y como se ha dicho y se indica en la (figura 22).

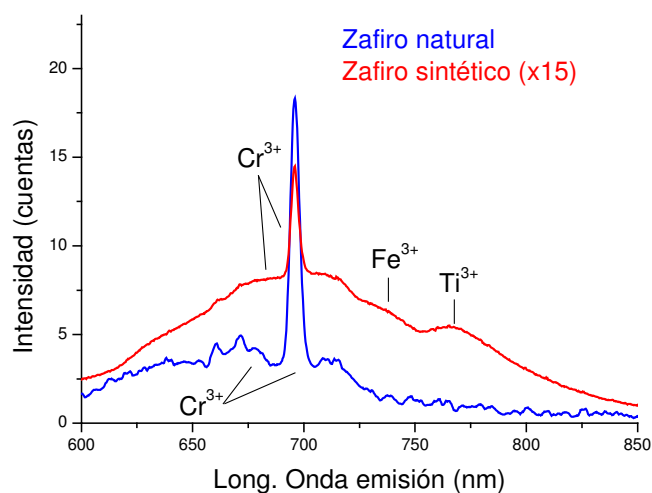


Figura 22. Detalle de los espectros de IL del zafiro natural y sintético.

El espectro IL del zafiro natural no presenta bandas debidas al hierro o al titanio, mientras que su análogo sintético sí^{20, 21}.

Dado que el color azul del zafiro se debe a una reacción de transferencia de carga entre el titanio y el hierro, una forma de asegurar la coloración en gemas sintéticas es introducir una mayor cantidad de estas impurezas de las que suelen contener los zafiros naturales.

Aunque la distinción de zafiros naturales y sintéticos a partir de la detección o no de bandas debidas al cromo y al titanio es posible de acuerdo con los resultados obtenidos, se desconoce si lo observado es una norma general, por lo que se requiere una profundización en estos estudios.

Imitación del zafiro

Algunos ejemplares de cianita (Al_2SiO_5) son vendidos en la actualidad como imitación del zafiro en joyería. La cianita es un silicato (nesosilicato) que suele admitir algo de Fe^{3+} y Cr^{3+} en sustitución del aluminio que ocupa posiciones octaédricas en su red.

Su espectro IL obtenido (figura 23) durante irradiación con protones de 1,9 MeV (intensidad de corriente = 1,5 μA F.C.) presenta bandas que se corresponden con transiciones de Cr^{3+} en un campo cristalino quasi-cúbico.

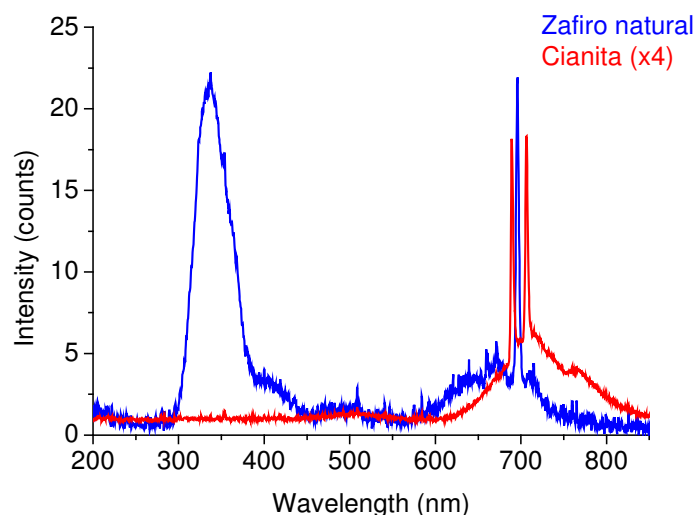


Figura 23. Espectro IL del zafiro natural y la cianita.

Las bandas en torno a 700 nm de la cianita se corresponden con transiciones del Cr^{3+} tal y como se ha visto para el zafiro o para el rubí, solo que en este caso es posible observar las dos transiciones láser: 689 nm (${}^2\text{E}_2 - {}^4\text{A}_2$) y 706 nm (${}^2\text{T}_1 - {}^4\text{A}_2$)^{22, 23}. La forma de diferenciarlo del zafiro es su falta de vacantes F de oxígeno típica de éste óxido de 250 a 500 nm.

Imitación del rubí

La más común de sus confusiones a lo largo de la historia en gemas ha sido la del rubí con la espinela roja. En algunos casos, como el que nos ocupa, la distinción entre ambos minerales resulta sencilla a través de su espectro IL.

La espinela roja (MgAl_2O_4) analizada, presenta un espectro IL que muestra la presencia de Cr^{3+} tal y como sucede con el rubí. En lo que se diferencian ambas, es en que el de la espinela además muestra Mn^{2+} . Es el Manganeseo lo que permite hacer la distinción en este caso entre los dos materiales estudiados a través de su luminiscencia (figura 24).

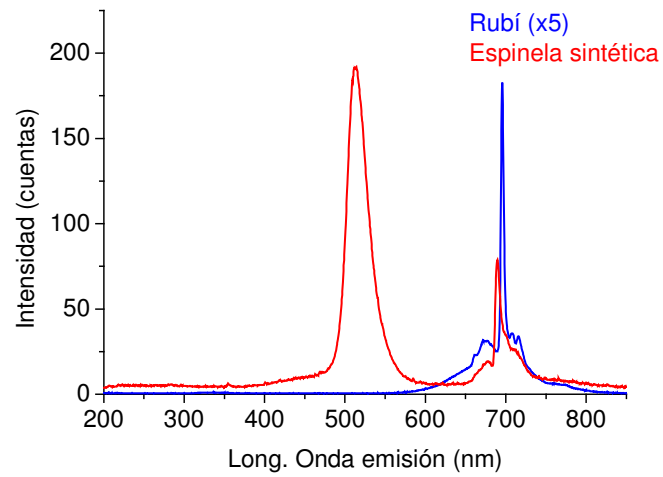
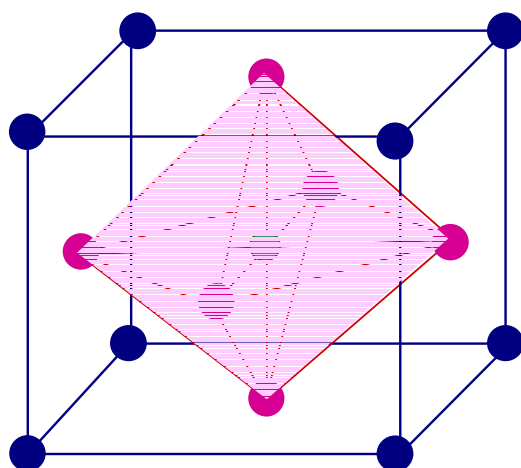


Figura 24. Espectros IL del rubí y la espinela sintética.

Hay que señalar no obstante que existen espinelas que no poseen manganeso como impureza, de manera que sólo frente a las que lo poseen es posible la discriminación del rubí por este método.

iv. Óxidos: Titanato de estroncio (SrTiO_3). Espectro de Ionoluminiscencia.



Titanato de estroncio (SrTiO_3)
Estructura tipo perovskita, Celda A.
Los átomos de estroncio se distribuyen según una red cúbica simple (átomos azul oscuro) y se encuentran en coordinación 10, los átomos de oxígeno se encuentran en el medio de las caras (átomos rosas) y el titanio (átomo verde) se sitúa en el centro de la celda en el octaedro que conforman los átomos de oxígeno.

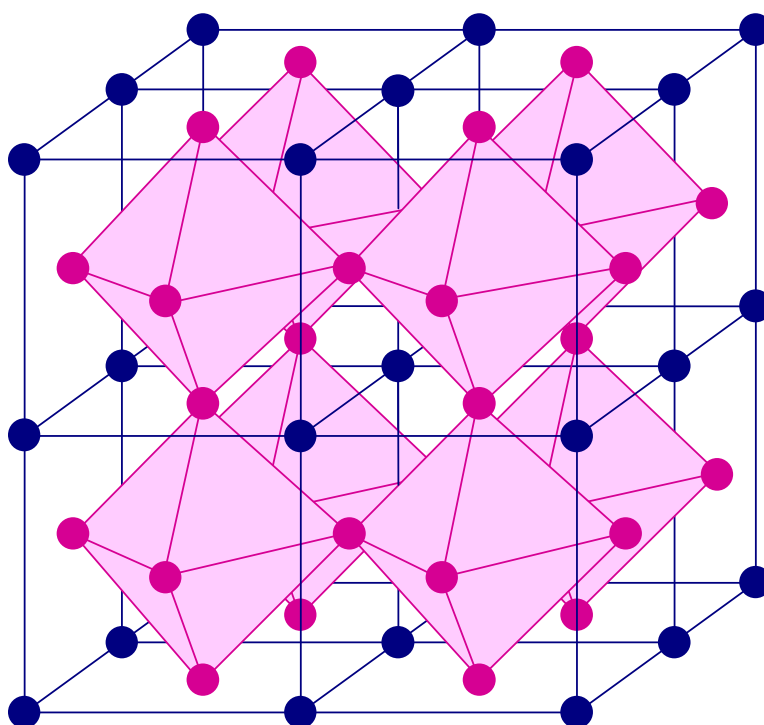


Figura 25. Estructura del titanato de estroncio.

El titanato de estroncio SrTiO_3 posee una estructura de tipo perovskita donde el Sr^{2+} se encuentra en coordinación 10 y el Ti^{4+} en coordinación octaédrica (figura 25).

El espectro de IL fue tomado durante la irradiación con protones a 1,9 MeV de 1,6 μA de intensidad medidos en la F.C (figura 26).

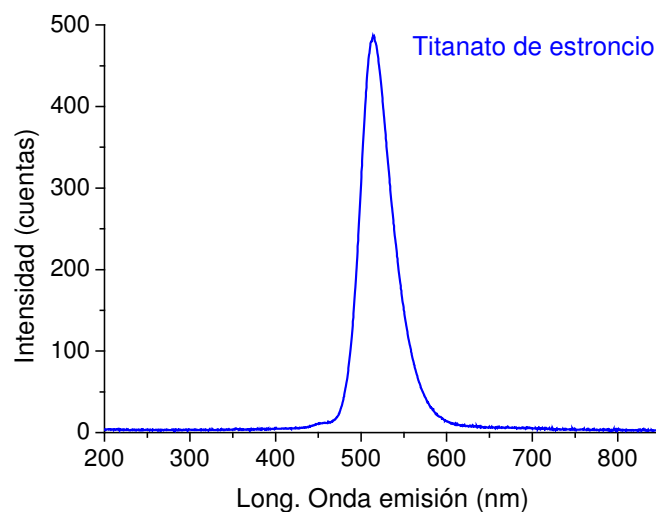


Figura 26. Espectro IL del titanato de estroncio.

Tanto el titanato de estroncio presenta bandas relacionadas con el manganeso. El manganeso se aloja en huecos tetraédricos dentro de la estructura, emitiendo a 453 (hombro) y a 514nm.

v. Óxidos: Espinela (MgAl_2O_4). Espectro de Ionoluminiscencia.

La espinela (MgAl_2O_4) dispone sus átomos en una estructura como la de la (figura 27).

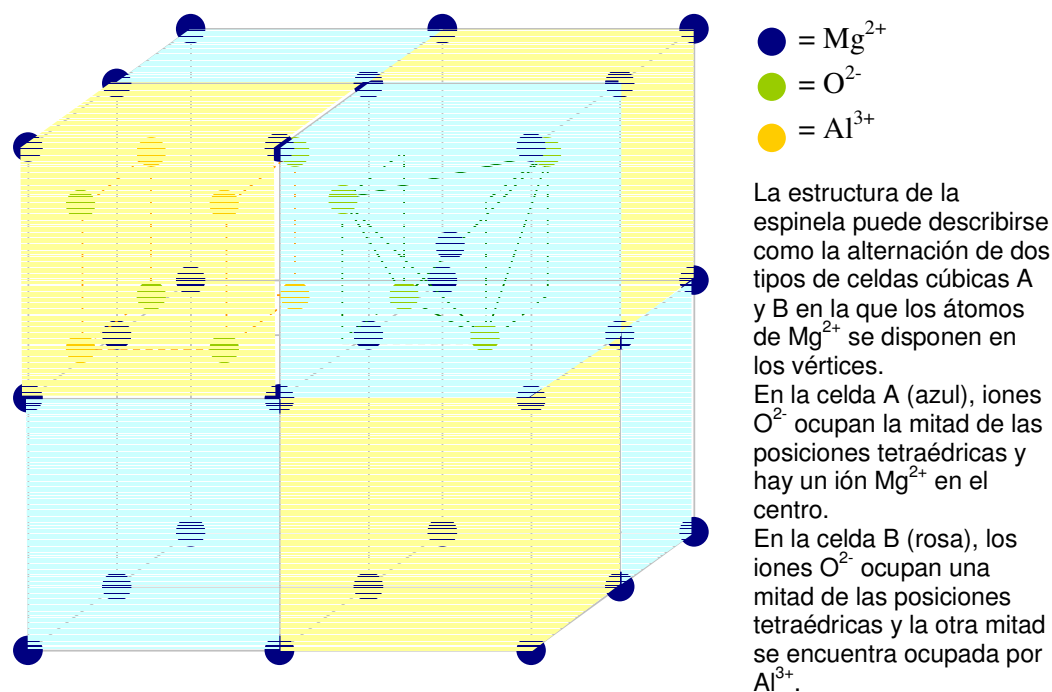


Figura 27. Estructura de la espinela.

Aunque puede describirse tal y como se indica en la estructura para una mejor visualización, normalmente se dice que la estructura de la espinela responde a un empaquetamiento cúbico compacto (ECC) de iones O^{2-} donde los átomos de Mg^{2+} ocupan 1/8 de los huecos tetraédricos y los átomos de Al^{3+} ocupan 1/2 de los huecos octaédricos. Esta estructura admite la sustitución de iones Mg^{2+} o Al^{3+} por impurezas.

El espectro de IL tomado bajo irradiación de protones de 1,9MeV e intensidad de corriente 3μA (en la F.C.) se encuentra en la (figura 28).

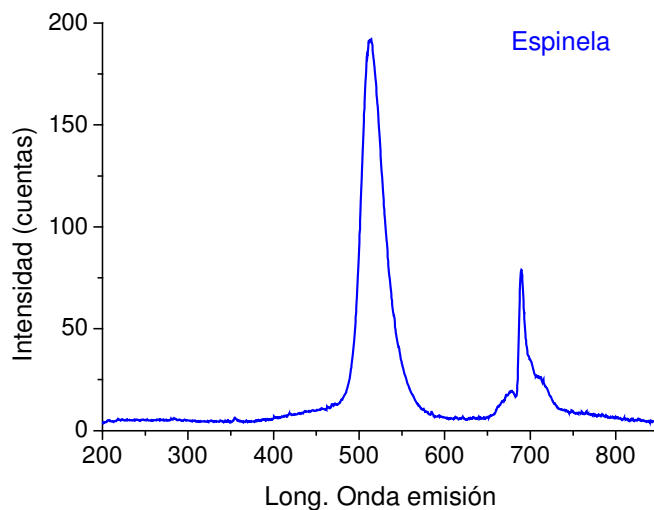


Figura 28. Espectro IL de la espinela sintética.

El espectro de la espinela sintética muestra la presencia de Cr^{3+} en coordinación octaédrica a 689 nm (la transición ${}^2\text{E}_2 - {}^4\text{A}_2$ o *transición laser del rubí*) y de 650-740nm (transición ${}^4\text{T}_{2g} - {}^4\text{A}_{2g}$). El Cr^{3+} aparece en la estructura sustituyendo al Al^{3+} en los huecos octaédricos.

También aparece en el espectro una banda a 513 nm con un hombro sobre los 545 nm. Esta señal pertenece al Mn^{2+} que ocupa huecos tetraédricos en la estructura.^{9,10}

vi. Óxidos: Circonita (ZrO_2). Espectro de Ionoluminiscencia.

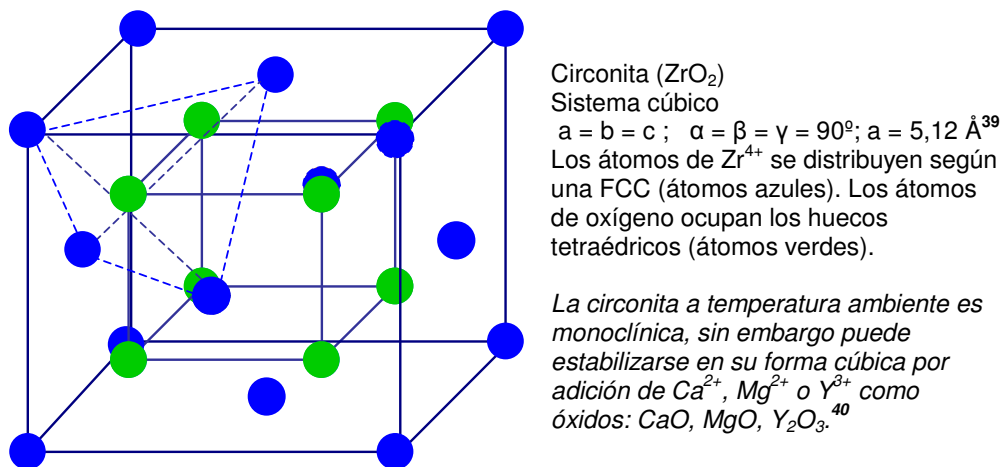


Figura 29. Estructura de la circonita.

Los espectros IL de las circonitas se han obtenido bajo irradiación con protones de 1,9 MeV e intensidad de corriente 3 μA medidos en la F.C.

Las bandas que presentan a 487, 505, 613, 639 y 738 nm se atribuyen al Mn^{2+} como elemento emisor^{11, 12}.

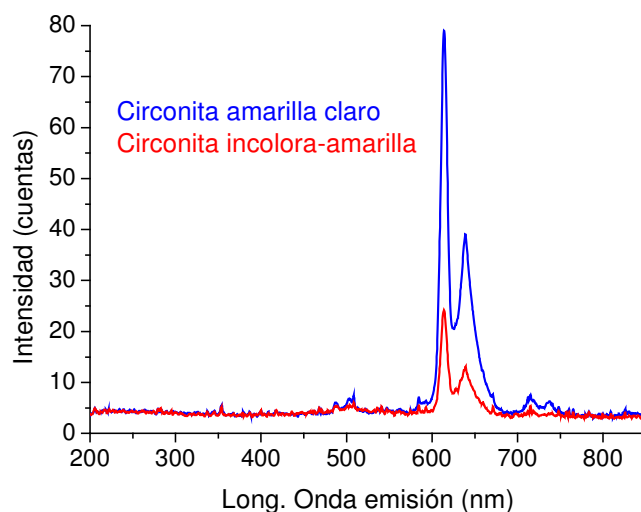


Figura 30. Espectros IL de las circonitas medidas.

vii. Óxidos: *Yttrium Aluminium Garnet* ($Y_2Al_2O_6$). *Espectro de Ionoluminiscencia e identificación de elementos emisores.*

El Yttrium Aluminium Garnet, es un compuesto sintético que puede poseer la estructura de un granate, de ahí su nombre. Se trata de un óxido doble de ytrio y aluminio: $Y_3Al_5O_{12}$.

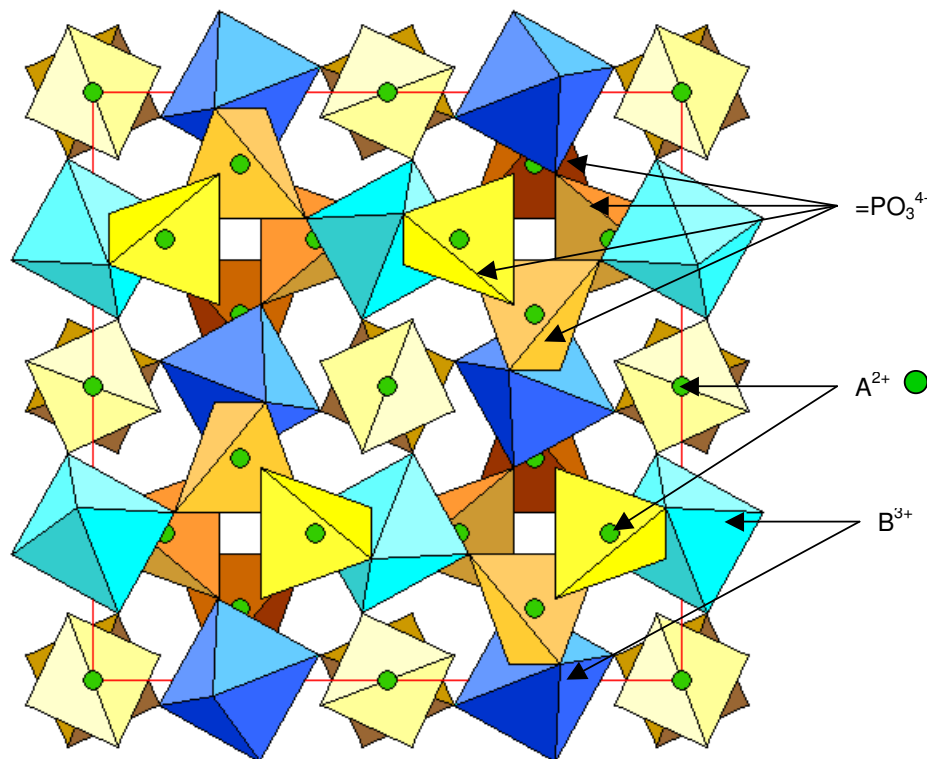


Figura 31. Estructura de un granate, análoga a la de un YAG.

En un granate, existen tetraedros silicio-oxígeno tal y como se señala en la figura, y los cationes trivalentes ocupan posiciones octaédricas mientras que los divalentes se encuentran en coordinación cúbica muy distorsionada. Un granate grosularia, por ejemplo dispondría el Ca^{2+} en coordinación 8, el Al^{3+} en coordinación 6 y el Si^{4+} en el interior de los tetraedros silicio-oxígeno.

Un YAG dopado con tierras raras, adopta la estructura de un granate de tal manera que los tetraedros están formados por aluminio-oxígeno, y los huecos octaédricos

son ocupados por ytrio y por aluminio, ambos trivalentes. Las tierras raras se alojan en los huecos cúbicos distorsionados.

El espectro de IL del YAG rosa analizado en este trabajo se tomó bajo irradiación de protones de 1,7 MeV a una intensidad de corriente de 1,5 μA en la F.C.

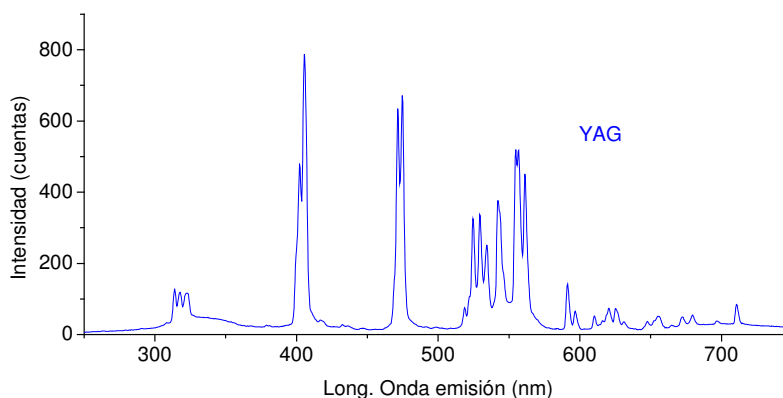


Figura 32. Espectro IL del YAG.

La asignación de bandas de las tierras raras resulta compleja de momento. PIXE reveló la presencia de Erblio y Holmio (figura 33).

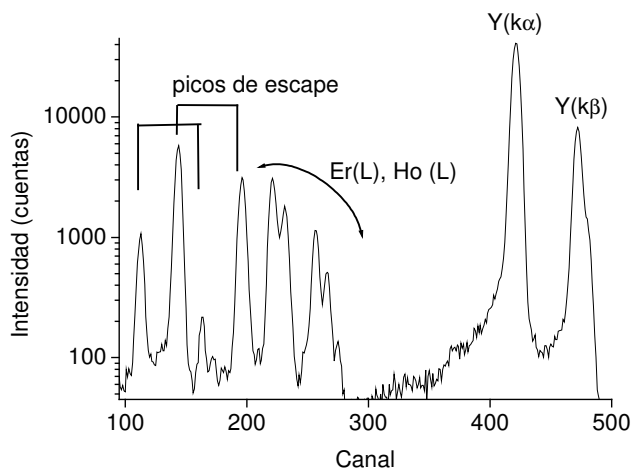


Figura 33. Espectro PIXE del YAG.

vii. Apatito ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$). Espectro de Ionoluminiscencia.

El apatito es un mineral común que posee una amplia gama de colores verdes, pardos, azules o violetas. Su nombre deriva del griego “*apate*” que viene a significar “engaño” por su fácil confusión con otras gemas, a pesar de lo inusual de encontrarlo en esta calidad.

Este mineral se encuentra generalmente en huesos y dientes de animales vertebrados, así como en objetos arqueológicos realizados con estos materiales, además de como mineral de origen inorgánico.

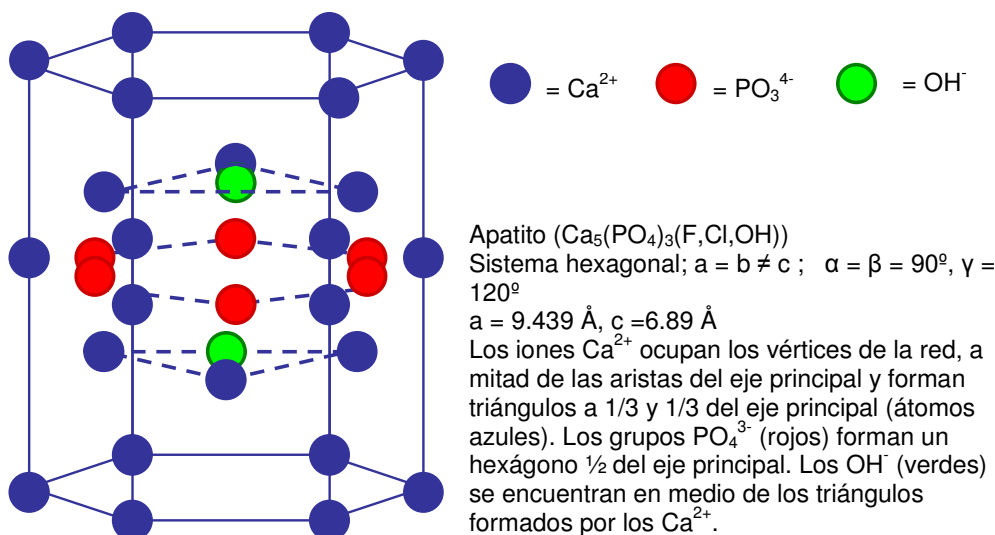


Figura 34. Estructura del apatito.

La estructura del apatito descrita en la (figura 30) es suficientemente holgada como para alojar en ella tierras raras.

El apatito verde de Jumilla (Murcia), recibe un nombre especial, “Esparraguilla”. Su espectro de IL tomado bajo irradiación de protones a 1,9 MeV y 300nA (intensidad de corriente en la F.C.) muestra la presencia de Pr^{3+} como impureza (figura 35)¹³. La asignación de las bandas del Pr^{3+} puede encontrarse en la (tabla 9).

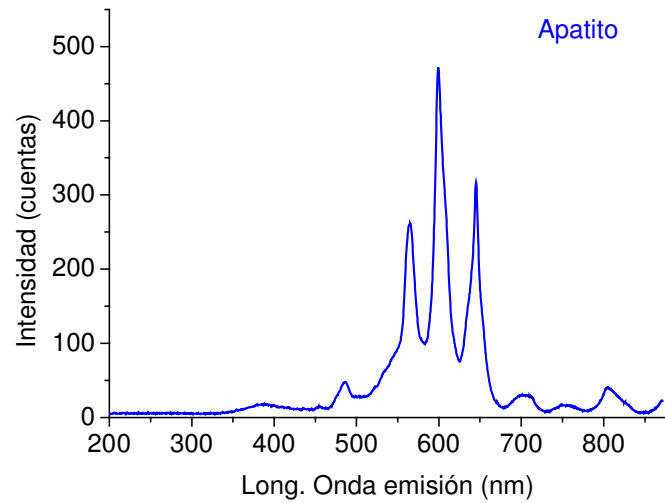


Figura 35. Espectro IL del apatito.

λ emisión (nm) \pm 0,9nm	Transiciones principales del Pr^{3+}
486	$^3\text{P}_1 - ^3\text{H}_4$
565	$^1\text{I}_6 - ^3\text{H}_6$
599	$^1\text{D}_2 - ^3\text{H}_4$
645	$^3\text{P}_0 - ^3\text{F}_2$

Tabla 9. Asignación de bandas en el espectro del apatito.

viii. Carbonatos, la serie de la calcita y el aragonito y estudios de campo cristalino para el Mn^{2+} como elemento emisor.

Los carbonatos se encuentran en numerosos materiales lapídeos como mármoles, tan frecuentemente utilizados en esculturas y edificios. También como soporte de pintura mural *affresco* o de pigmentos en cuadros, así como en estucos decorativos o como material para la fabricación de abalorios (conchas).

Existen numerosos minerales dentro del grupo de los carbonatos:

- Aragonito (CaCO_3)
- Auricalcita ($\text{Zn, Cu}^{\text{II}})_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$
- Azurita ($\text{Cu}^{\text{II}}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$)
- Calcita (CaCO_3)
- Cerusita (PbCO_3)
- Dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$)
- Esferocobaltita (CoCO_3)
- Estroncianita (SrCO_3)
- Magnesita (MgCO_3)
- Malaquita ($\text{Cu}^{\text{II}}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$)
- Rodocrosita (MnCO_3)
- Rosasita ($\text{Cu}^{\text{II}}, \text{Zn}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$)
- Siderita (FeCO_3)
- Smithsonita (ZnCO_3)
- Trona ($\text{Na}_3(\text{CO}_3)(\text{HCO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

Estos minerales cristalizan en dos sistemas distintos: Hexagonal (o romboédrico) y ortorrómbico, formando dos grupos o series: La serie de la calcita y la serie del aragonito respectivamente. En los de la serie de la calcita el metal se encuentra en coordinación seis, mientras que en la del aragonito la coordinación para el metal es nueve. A continuación se listan los minerales estudiados para cada serie.

S. Cristalino	Mineral	Fórmula
Hexagonal (CN = 6)	Calcita	CaCO_3
	Magnesita	MgCO_3
	Rodocrosita	MnCO_3
	Smithsonita	ZnCO_3
	Dolomita	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$
Ortorrómbico (CN = 9)	Aragonito	CaCO_3
	Estroncianita	SrCO_3
	Cerusita	PbCO_3

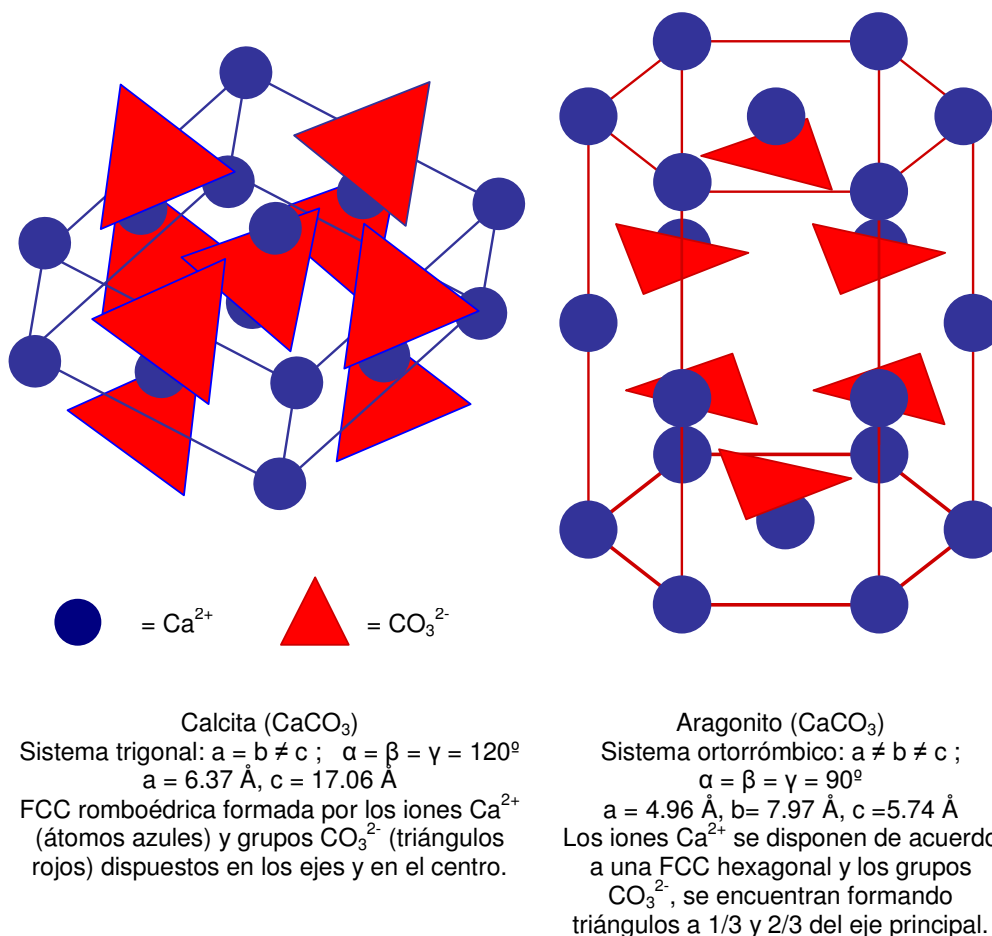


Figura 36. Estructuras de la calcita y el aragonito.

Los carbonatos emiten luz debido a la sustitución del metal por Mn^{2+} en la estructura. Dependiendo de si el manganeso entra en una estructura de tipo calcita o aragonito, poseerá una coordinación seis o nueve al igual que los metales a los que sustituyen.

Espectros de Ionoluminiscencia de carbonatos: Calcita y estroncianita.

Los espectros IL de la calcita (CaCO_3) y la estroncianita (SrCO_3 , serie del aragonito) en la (figura 37, 38) mostraron emisiones debidas a la presencia del Mn^{2+} ^{11, 25, 26}, concretamente a transiciones desde los niveles ^4F , ^4D , ^4P , ^4G al ^6S que se reportan en la (tabla 10), cuando fueron irradiadas con un haz de protones de 1,9 MeV.

Carbonatos	I. corr (μA) (FC)	Long. Onda emisión (nm) ± 0,9 nm
Calcita	1	487, 505, 587, 614, 640, 716, 738
Estroncianita	4	457, 481, 491, 544, 578, 600, 643, 658, 666, 702, 754

Tabla 10. Emisiones IL de los carbonatos.

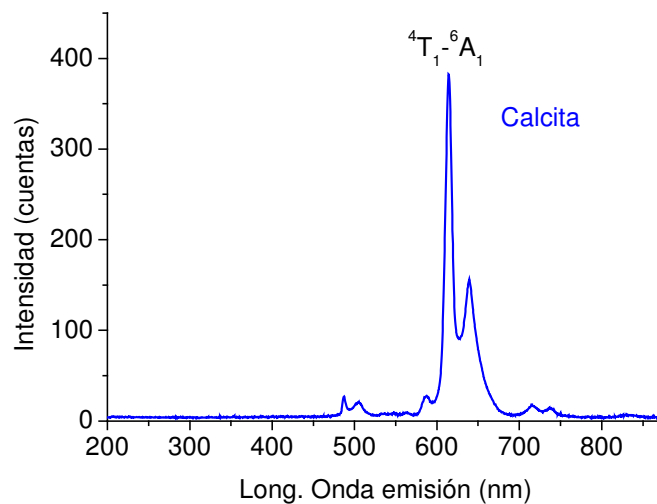


Figura 37. Espectro IL de la calcita.

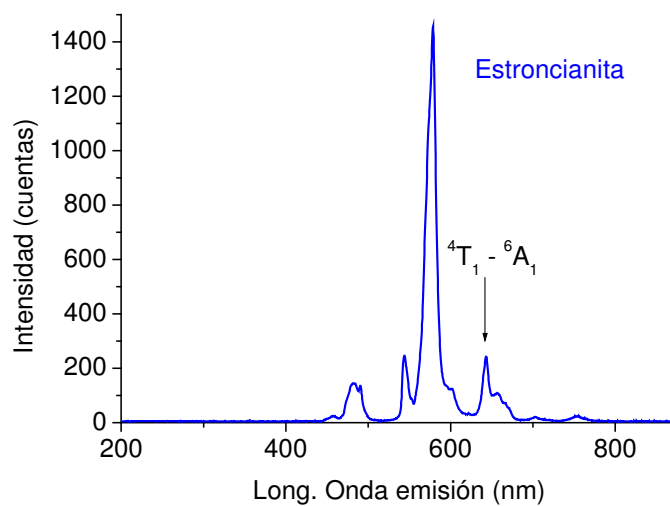


Figura 38. Espectro IL de la estroncianita.

La principal transición del manganeso a la que se hace referencia en la literatura es la $^4T_1 - ^6A_1$ que para la calcita aparece a 614nm mientras que para la estroncianita se observa a 643nm. Ello se debe al distinto número de coordinación del manganeso en las estructuras y a su disposición espacial. Mientras que para la calcita se encuentra en coordinación octaédrica (6 oxígenos rodean al metal), en la estroncianita son nueve los átomos de oxígeno en torno al manganeso formando un poliedro octaédrico distorsionado. La Teoría del Campo Cristalino predice que la misma transición aparece a longitudes de onda mayores para un emisor, cuando mayor sea la coordinación en la que éste se encuentra.

Estudios de campo cristalino: Relación entre distancia de enlace M-O y λ de emisión.

De acuerdo con la teoría del campo cristalino también existe una correlación entre la distancia de enlace y la longitud de onda de emisión de luz de un sólido para un mismo tipo de estructura; es decir, que para cada serie de los carbonatos es posible encontrar una relación entre la distancia de enlace metal-oxígeno y la longitud de onda emisión del manganeso en cada mineral.

Los espectros de un grupo de carbonatos estudiados pertenecientes a ambas series fueron adquiridos bajo irradiación con haz de protones de 1,9 MeV e intensidad de corriente en el orden de los μA . La lista de minerales y las emisiones correspondientes a la transición $^4T_1 - ^6A_1$ se reportan en la (tabla 11).

S. Cristalino	Mineral	Fórmula	M-O distancia(Å)	λ emisión (nm) \pm 0,9nm
Hexagonal (CN = 6)	Calcita	$CaCO_3$	2,3598	610
	Magnesita	$MgCO_3$	2,1018	640
	Rhodocrosita	$MnCO_3$	2,19	630
	Smithsonita	$ZnCO_3$	2,1107	637
	Dolomita	$CaMg(CO_3)_2$	2,38 (B site)	612
Ortorrómico (CN = 9)	Aragonito	$CaCO_3$	2,53	645
	Estroncianita	$SrCO_3$	2,64	643
	Cerusita	$PbCO_3$	2,69	639

Tabla 11. Carbonatos utilizados en el estudio distancia M-O y su transición $^4T_1 - ^6A_1$.

Graficando las distancias M-O respecto a la longitud de onda de emisión, se obtienen las siguientes rectas (figura 39).

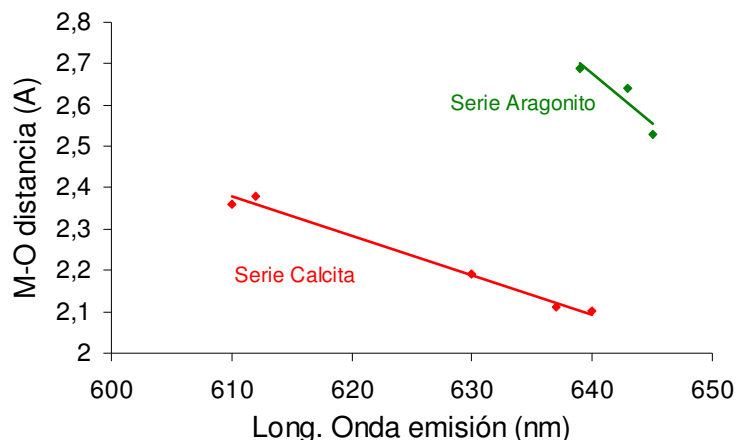


Figura 39. Relación entre la distancia de enlace y longitud de onda de emisión para carbonatos.

La correlación observada funciona tanto para predecir dónde aparecerá la transición ${}^4T_1 - {}^6A_1$ para un carbonato cuya distancia M-O se conoce, como para averiguar qué tipo de carbonato ha sido empleado en una obra de arte u objeto arqueológico a partir de su longitud de onda de emisión, a pesar de que para cada serie la estructura del mineral sea la misma (mismo sistema cristalino) y el elemento emisor sea siempre el Mn^{2+} .

Estudios de campo cristalino: Relación entre número de coordinación y λ de emisión.

Igual que la Teoría del Campo Cristalino puede ayudar a identificar un carbonato determinado dependiendo de la relación de la longitud de enlace con la longitud de onda de emisión, también puede aportar información acerca de la coordinación del elemento emisor.

El desdoblamiento del Campo Cristalino (Δ) para un ión dado con una valencia determinada, posee valores mayores conforme el número de coordinación

aumenta, y es función además de la longitud de onda de emisión del material emisor¹⁰.

Escogiendo tres minerales donde el Mn^{2+} es responsable de la emisión como la espinela, calcita y estroncianita, que poseen distinta coordinación, se puede ilustrar este hecho.

Mineral	Formula	Mn2+ coordinación	${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ λ (nm) \pm 0,9nm	Campo cristalino (cm ⁻¹)
Espinela	$MgAl_2O_4$	4, tetraedro	512nm	450
Calcita	$CaCO_3$	6, octaedro	614nm	1000
Estroncianita	$SrCO_3$	9, octaedro distorsionado	643nm	1250

Tabla 12. Minerales que contienen Mn^{2+} .

La transición ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ del Mn^{2+} para la espinela con NC=4 aparece a 512nm mientras que para la calcita (NC=6) ello ocurre a 614nm y en la estroncianita (NC=9) a 643nm. Si se relacionan estas longitudes de onda de emission con el valor del desdoblamiento del campo cristalino, entonces se observa que conforme crece el número de coordinación, aumenta el valor del Campo Cristalino (figura 40).

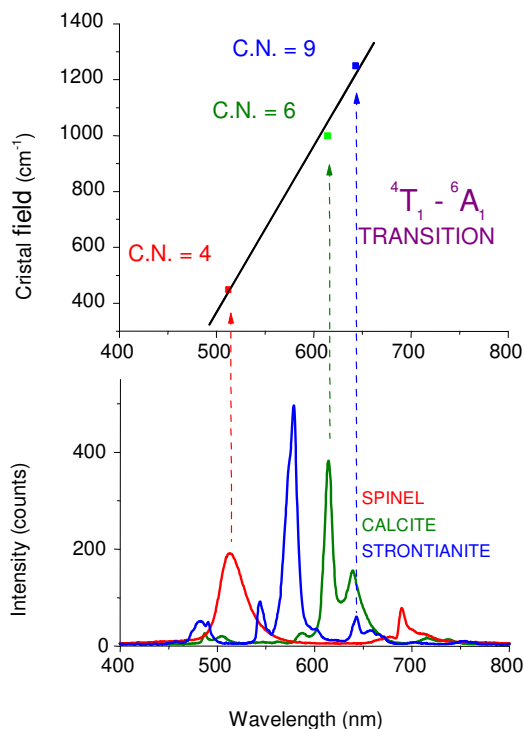


Figura 40. Relación entre el desdoblamiento del campo cristalino y la longitud de onda de emisión para un emisor en distintas coordinaciones.

Los iones de la serie “d”, resultan muy sensibles a su entorno inmediato. Los cambios en las distancias de enlace (M-O), resultan en un cambio en la emisión. La relación que existe entre longitud de onda y distancia de enlace puede ser empleada para discriminar el lugar desde el cual emite el ión en el caso de que existan dos posiciones en las que se pueda alojar.

Esto se observa claramente para materiales como la dolomita (figura 24), donde el Mn^{2+} puede encontrarse en posición A ó B. El hecho de que la emisión para la dolomita tenga lugar a 642 nm, indica que está más cercana de los carbonatos hexagonales (serie de la calcita) que de los ortorrómbicos (aragonito) y que los iones ocupan mayoritariamente las posiciones B.

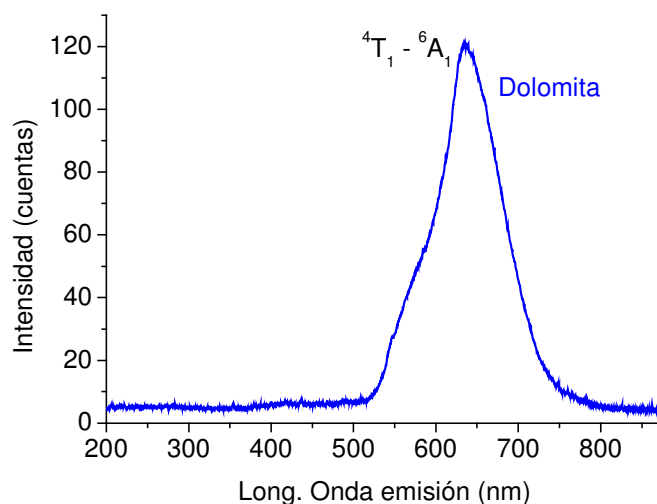


Figura 41. Espectro IL de la dolomita.

4.3.b. Silicatos

i. Nesosilicato: Cianita (Al_2SiO_5). Espectro de Ionoluminiscencia.

La cianita debe su nombre al color azul que presenta; “*kyanos*” en griego. Existen no obstante variedades blancas, grises o rosada; en forma de cristales transparentes se emplea como gema.

La estructura de la cianita (Al_2SiO_5) está formada por tetraedros silicio-oxígeno que dejan huecos octaédricos entre sí donde entra el Al^{3+} . Este nesosilicato suele admitir cantidades limitadas de Fe^{3+} en su estructura, y algo de Cr^{3+} en ocasiones en coordinación octaédrica en sustitución del aluminio.

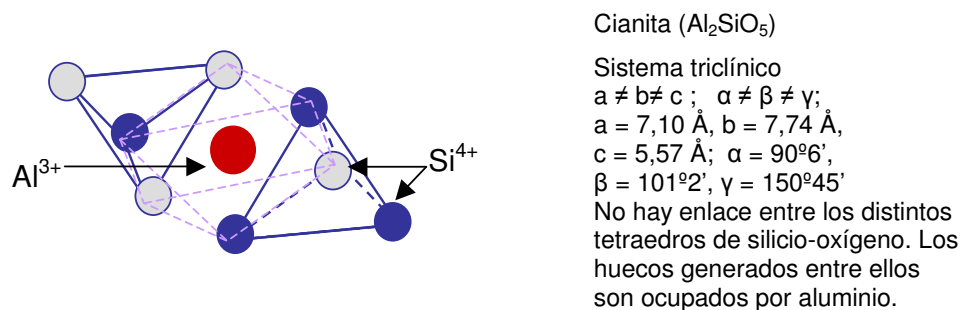


Figura 42. Estructura de la cianita.

El espectro IL de la cianita, obtenido (figura 43) durante irradiación con protones de 1,9 MeV (intensidad de corriente = 1,5 μA F.C.) presenta bandas que se corresponden con transiciones de Cr^{3+} en un campo cristalino quasi-cúbico.

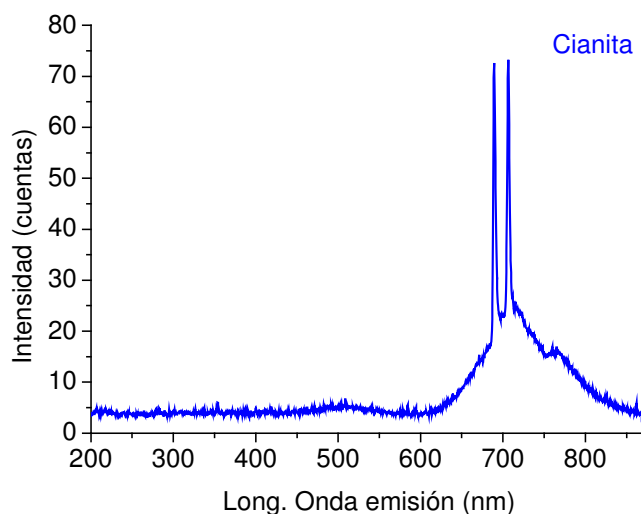


Figura 43. Espectro IL de la cianita.

Las bandas en torno a 700 nm de la cianita se corresponden con transiciones del Cr^{3+} tal y como se ha visto para el zafiro o para el rubí, solo que en este caso es posible observar las dos transiciones láser: 689 nm (${}^2\text{E}_2 - {}^4\text{A}_2$) y 706 nm (${}^2\text{T}_1 - {}^4\text{A}_2$)^{22, 23}.

ii. Nesosilicato: Granate grosularia verde ($\text{Ca}_2\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$).

Por granates se entiende un grupo de nesosilicatos de composición variable y compleja: $\text{A}_3\text{B}_2(\text{SiO}_4)_3$; con $\text{A}^{2+} = \text{Ca}, \text{Mg}, \text{Fe}, \text{Mn}$ y $\text{B}^{3+} = \text{Al}, \text{Fe}, \text{Mn}$ y Cr , pudiendo existir además sustitución parcial de Si^{4+} por Al^{3+} y Fe^{3+} . Su nombre deriva de la fruta “granada” por el parecido de su variedad roja con los granos de este vegetal. Sin embargo, existen granates de casi todos los colores: Marrón, verde, amarillo, negro, incoloro y por supuesto, rojo.

Hay varias series de granates; el granate grosularia, pertenece a la andradítica (ugranditas) y posee aproximadamente la composición química siguiente: $\text{Ca}_2\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$. La grosularia (verde) recibe su nombre por su parecido con las grosellas espinosas, aunque se conocen también grosularias color crema, amarillentas o rosa claro.

La estructura de los granates se describe en el (punto vii del apartado 4.3.a) para el YAG. El silicio forma con el oxígeno los típicos tetraedros característicos de los silicatos. En ellos, puede entrar Al^{3+} en sustitución del silicio. El aluminio ocupa huecos de tipo octaédrico dentro de la estructura y el calcio se encuentra en coordinación 8, en cubos distorsionados.

En principio un granate puede incluir iones típicamente luminiscentes tales como Mn^{2+} o Cr^{3+} , Y^{3+} , e incluso tierras raras. El espectro tomado bajo irradiación de protones de 1,9 MeV (figura 44) no muestra más que una débil banda a 716 nm relacionada con la presencia de Fe^{3+} que sustituye al Al^{3+} en coordinación octaédrica, correspondiente a la transición $^4\text{T}_1 \rightarrow ^6\text{A}_1$ de este catión^{32, 33, 34}.

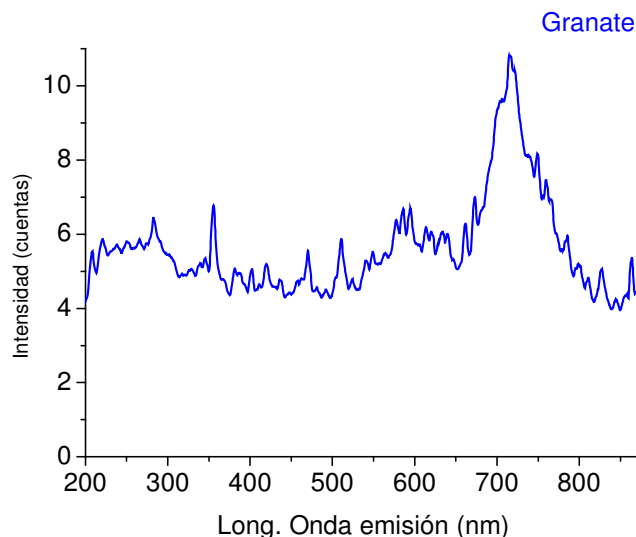


Figura 44. Espectro IL del granate grosularia verde.

iii.Inosilicato (piroxeno): Espodumena ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$)

Su nombre proviene del griego “*spodios*” que significa “ceniza”, porque forma ceniza al fundir. Puede encontrarse de color blanco, malva claro, amarillento, rosa (kuncita), verde (hiddenita) o ser incolora. Las variedades rosa y verde son apreciadas en joyería.

Su estructura consiste en cadenas de tetraedros silicio-oxígeno que se disponen unas al lado de otras tal y como se indica en la (figura 45). Los espacios que dejan entre sí las cadenas son de tipo octaédrico y se denominan M_1 y M_2 . Los huecos M_1 son de coordinación octaédrica, algo más pequeños que los M_2 , donde los cationes alojados pueden ocupar posiciones octaédricas o incluso llegar a encontrarse en coordinación VIII.

En el caso de la espodumena, el aluminio ocupa las posiciones M_1 , mientras que el litio ocupa las posiciones M_2 .

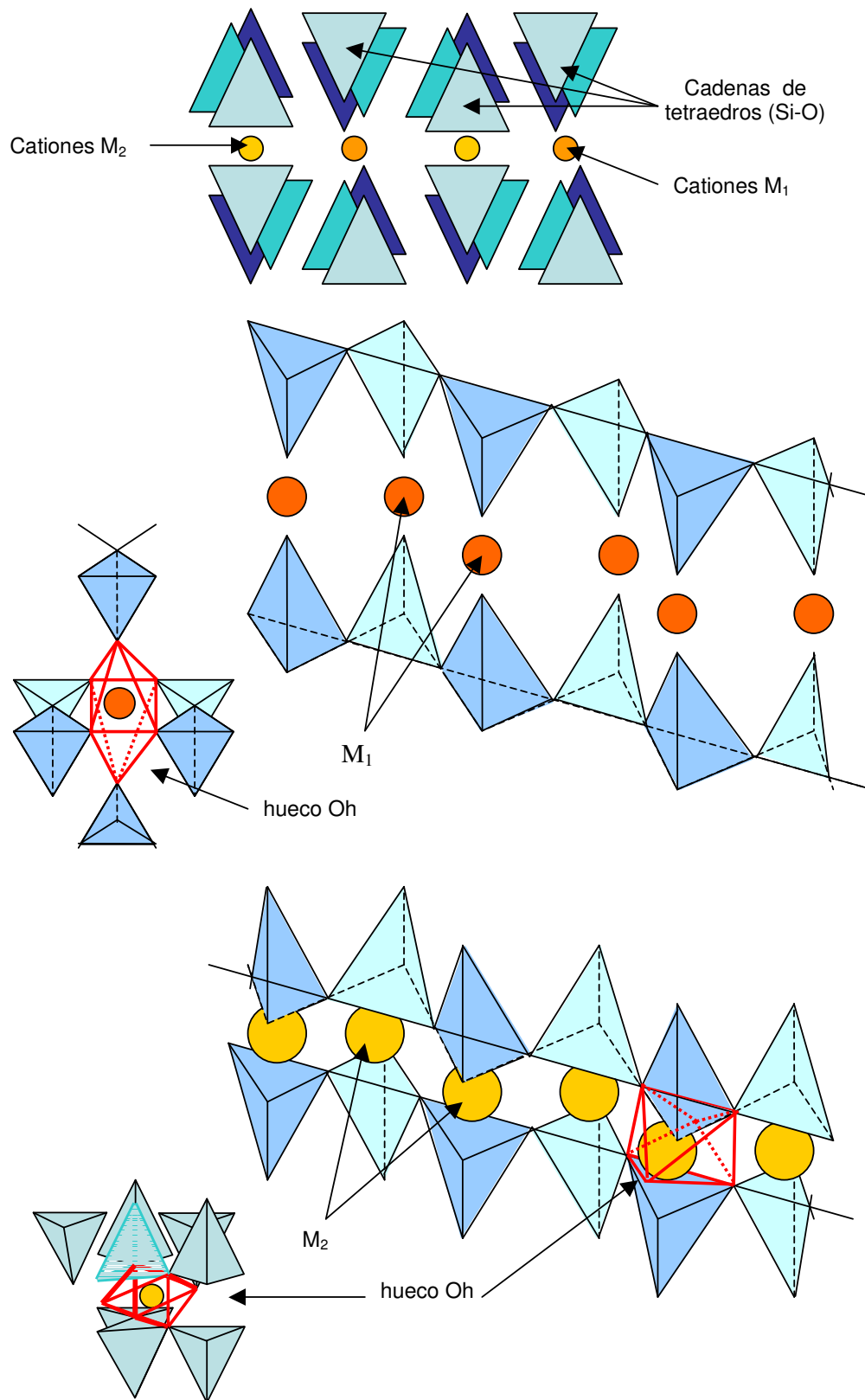


Figura 45. Detalles de la estructura de un piroxeno.

La espodumena es un silicato que no suele dar sustitución de Si^{4+} por Al^{3+} , y sólo el Al^{3+} se suele intercambiar mínimamente por Fe^{3+} y Mn^{2+} en los huecos octaédricos M_1 .

El espectro tomado para la espodumena (protones 1,9 MeV) en la (figura 29) muestra bandas que se corresponden con el Mn^{2+} en posición octaédrica (M_1), concretamente a las transiciones ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ (508 nm) y ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^6S$ (525 nm)^{9, 25}.

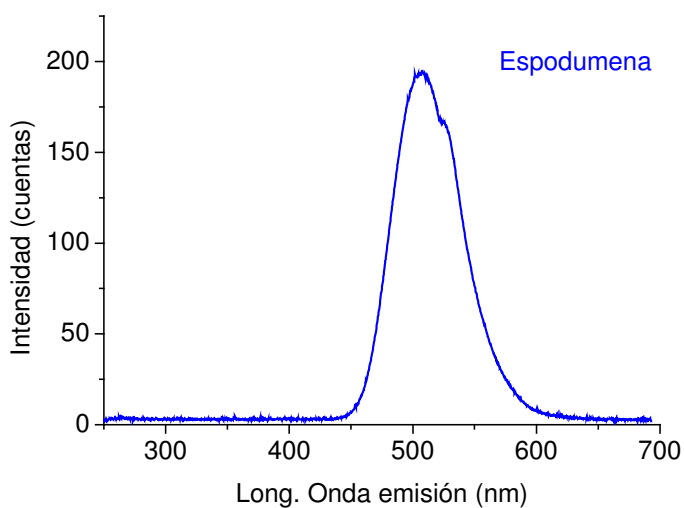


Figura 46. Espectro IL de la espodumena.

iv. Ciclosilicato - Berilo: Esmeralda y aguamarina. Espectros de IL y comparación de esmeralda natural con vidrio de esmeralda: Diferenciación entre cristales y vidrios con IL.

Tanto la esmeralda como el aguamarina pertenecen al grupo del berilo, que recibe su nombre del griego donde significa “gema verde”. La esmeralda es por antonomasia la gema verde; una variedad rica en Cr^{3+} del berilo que puede poseer además como impurezas V^{3+} y Fe^{3+} . La aguamarina, es de color azul verdoso más o menos oscuro, y es el berilo que contiene mayores cantidades de Fe^{3+} .

Su composición es en cualquier caso variada respondiendo a la fórmula general $((\text{Na}, \text{K}, \text{Cs}) \text{Be}_3 \cdot \text{A} \text{B} (\text{Si}_6\text{O}_{18}))$ con $\text{A}^{2+} = \text{Fe}, \text{Mn} \text{ y } \text{Mg}$; $\text{B}^{3+} = \text{Al}, \text{Fe} \text{ y } \text{Cr}$.

Los berilos son ciclosilicatos y como tales consisten de anillos formados por tetraedros silicio-oxígeno dispuestos en capas que dejan entre sí huecos de simetría tetraédrica y octaédrica tal y como se indica en la (figura 47). En ellos el berilio está en coordinación tetraédrica mientras que el aluminio en coordinación octaédrica.

Existen además grupos OH^- y moléculas H_2O en su interior.

El cromo y el hierro ocuparían en el caso de la esmeralda y de la aguamarina los huecos octaédricos en sustitución del aluminio.

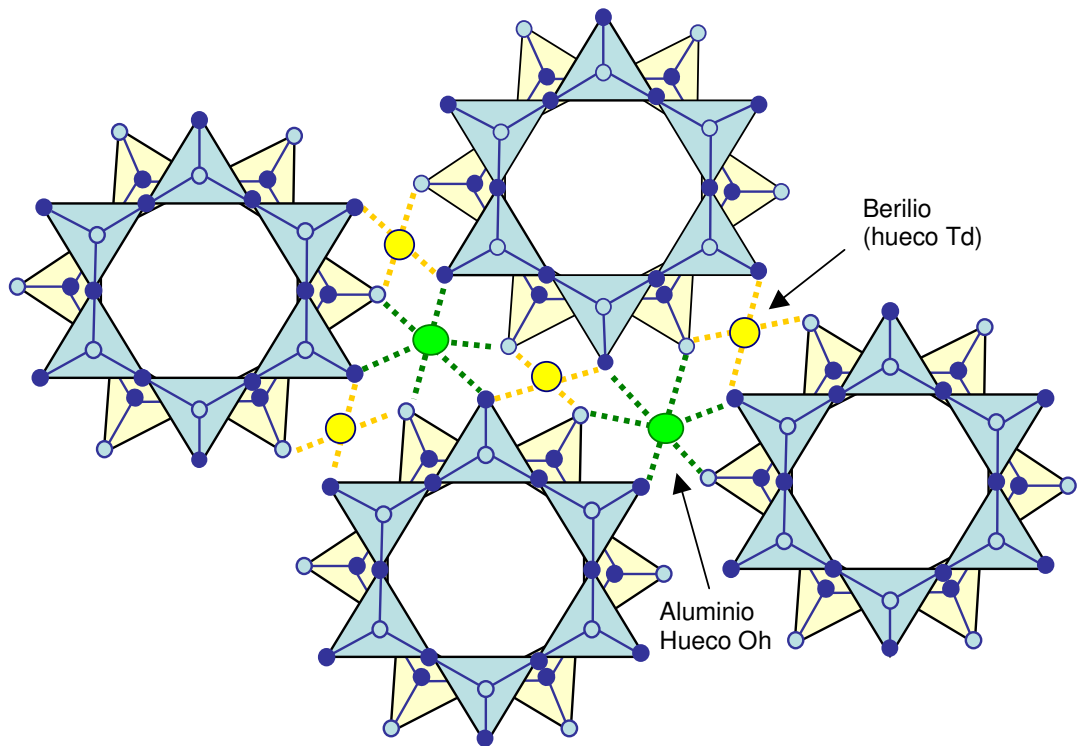


Figura 47. Estructura de un berilo.

Los espectros IL de ambas pueden observarse en la (figura 48, 49).

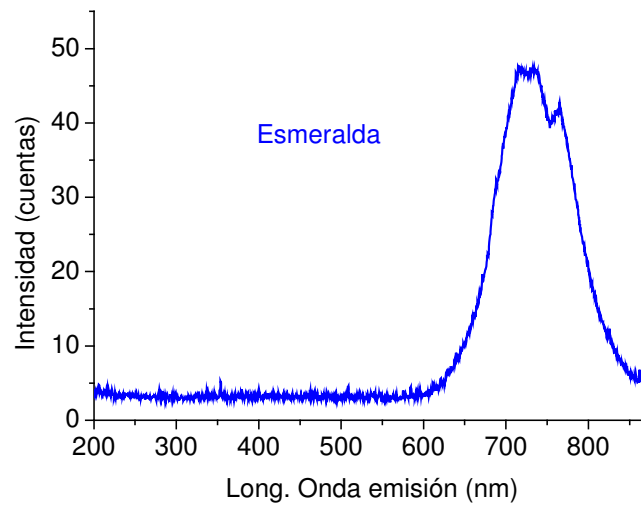


Figura 48. Espectro IL de la esmeralda.

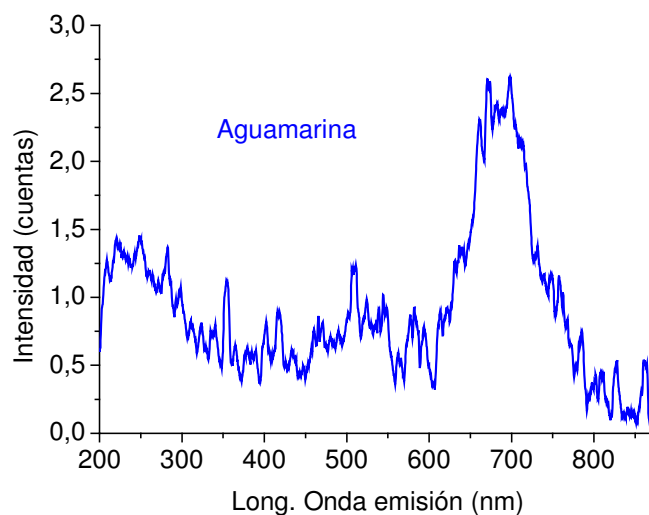


Figura 49. Espectro IL de la aguamarina.

La esmeralda y la aguamarina mostraron en su espectro IL bandas debidas al Cr^{3+} en coordinación octaédrica^{10, 24}.

	I. Corr (μA) (FC)	λ emisión (nm) $\pm 0,9$ nm
Esmeralda	3	730, 770
Aguamarina	6,5	687

Tabla 13. Emisiones de Cr^{3+} de los berilos.

Además de la esmeralda y la aguamarina se analizó un vidrio de esmeralda con el objeto de estudiar sus señales de IL en comparación con las de la esmeralda natural.

En general, la materia cristalina luminiscente registra señales de mayor intensidad en un espectro IL que un vidrio, debido a que los emisores dentro de los vidrios se encuentran localizados en sitios dentro de la estructura que no poseen simetría de largo alcance, y también porque las esferas de coordinación se encuentran normalmente mucho más distorsionadas localmente de manera que las señales que provienen de las impurezas resultan mucho más anchas y de menor intensidad.

En nuestro caso, a pesar de que la intensidad de corriente a la que fueron irradiados la esmeralda y el vidrio de esmeralda resultó mucho mayor para el

vidrio (6μA frente a 3,5μA para el mineral), la señal del vidrio también debida a la presencia del Cr^{3+} resultó muy poco intensa (figura 50).

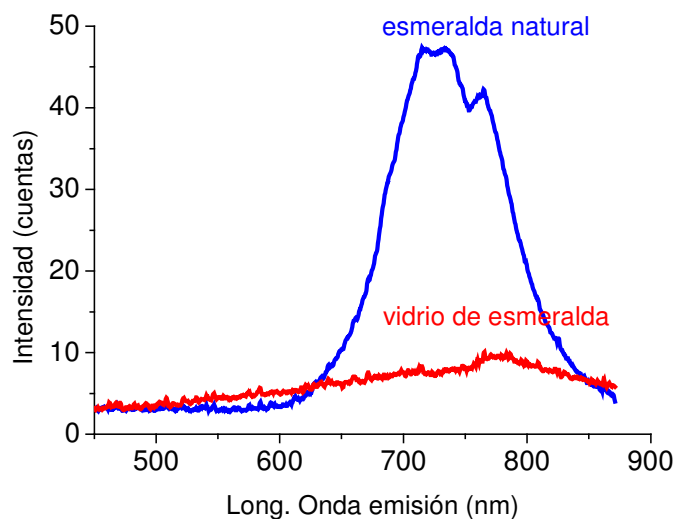


Figura 50. Comparación de espectro IL de esmeralda natural con vidrio de esmeralda.

Ello indica que es posible discriminar vidrios de sus equivalentes minerales, lo cual resulta bastante útil en el análisis de piezas antiguas donde es frecuente que las gemas originales se sustituyan en parte por vidrios coloreados de menor valor.

v. Ciclosilicato: Turmalina rosa – Elbaita
 $(\text{Na}(\text{Li}_{1,5}\text{Al}_{1,5})\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)(\text{OH})_4)$

Las turmalinas también constituyen un grupo grande de minerales de composición muy variada y compleja: $\text{AB}_3\text{C}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{O},\text{OH})_3(\text{OH},\text{F})$ donde: $\text{A} = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Ca}^{2+}$; $\text{B} = \text{Mg}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Li}^+, \text{Al}^{3+}$; $\text{C} = \text{Al}^{3+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{V}^{3+}$. Poseen colores diversos como verde, rosa o azul (existen especímenes bicolor: rosa y verde denominadas turmalinas sandía) y son piedras semipreciosas muy apreciadas.

Como la esmeralda o el aguamarina, pertenece al grupo de los ciclosilicatos. Su estructura resulta sin embargo algo más compleja que la de estos dos minerales, puesto que encima y debajo de cada anillo de seis unidades tetraédricas silicio-oxígeno existen tres grupos BO_3 dispuesto de manera alterna, tal y como se indica a continuación.

Los cationes A son de gran tamaño y se sitúan en el centro de los anillos de silicio-oxígeno. Entre los distintos anillos silicio-oxígeno quedan dos tipos distintos de huecos octaédricos, unos más pequeños que otros. En los pequeños se sitúan los cationes C y en los grandes se sitúan los B.

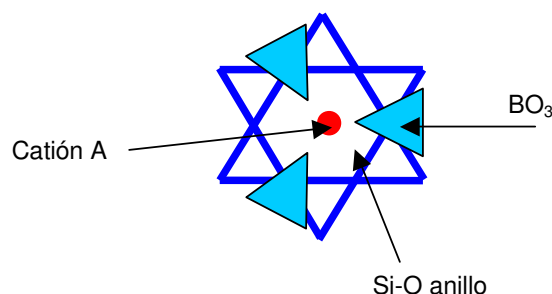


Figura 51. Posición de los grupos BO_3 y cation A en la estructura de la turmalina.

La elbaita es la forma rica en Al^{3+} y Li^+ de la serie elbaita-chorlo-dravita. Su nombre deriva de la isla de Elba (Italia), donde existe un yacimiento muy conocido. Puede ser de varios colores: verde (verdelita), rojiza/rosa (rubelita) o azul (indigotita).

El espectro IL (figura 52) de la Elbaita rosa, tomado bajo irradiación de protones de 1,9 MeV (intensidad de corriente 250 nA en F.C.) muestra líneas a 420, 596 y 610nm relacionadas con la presencia de Mn^{2+} en huecos octaédricos (B), donde se encuentra rodeada de iones O^{2-} y OH^- (tabla 12)²⁵.

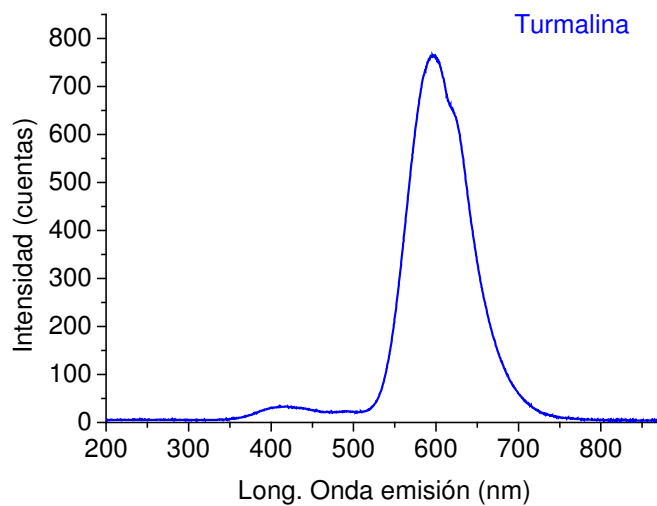


Figura 52. Espectro IL de la turmalina rosa (elbaita).

vi. Tectosilicato: Cuarzo –Amatista (SiO_2)

El cuarzo es uno de los minerales más estudiados en luminiscencia, donde se estudian sus complejos mecanismos de emisión y la diversidad de trampas electrónicas responsables de la misma.

Se trata de un tectosilicato formado por tetraedros de silicio oxígeno que al compartir todos los oxígenos de los vértices con otros tetradros iguales, quedan unidos formando una red tridimensional.

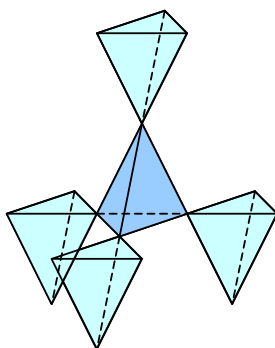


Figura 53. Tetraedro silicio-oxígeno que comparte todos sus vértices con otros tetraedros.

La amatista es una variedad microcristalina del cuarzo, de color violeta transparente. Su color, se debe a centros de color producidos por la presencia de Fe^{2+} y Fe^{3+} así como a la incidencia de radiaciones nucleares. Su nombre procede de la palabra griega “amethystos” y antiguamente se la empleaba como amuleto contra la embriaguez.

Su espectro IL (figura 54), tomado bajo irradiación de protones de 1,9 MeV (intensidad de corriente 2,2 μA en F.C.) revela señales que se relacionan con defectos de crecimiento en húmedo del SiO_2 y con la presencia de OH^- y H_2O^{35} .

λ emission (nm) $\pm 0,9\text{nm}$	Transición del Mn^{2+}
560	Banda C
650	Banda D

Tabla 14. Asignación de bandas en el espectro de la amatista.

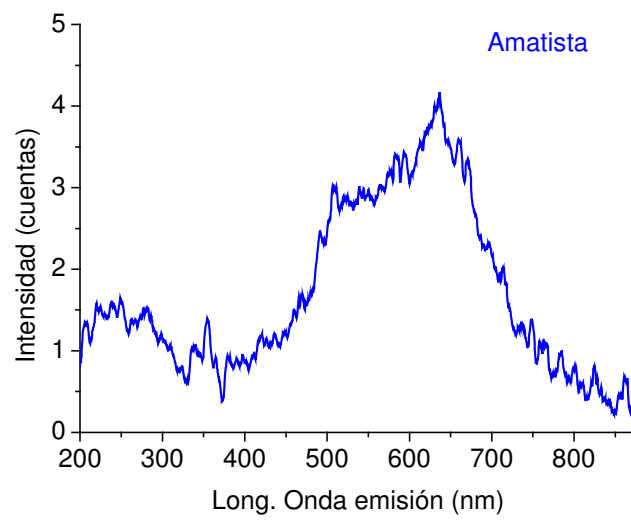


Figura 54. Espectro IL de la amatista.

4.4. Conclusiones

La Ionoluminiscencia es una técnica que contribuye a la caracterización de materiales cristalinos a través de sus emisiones de luz. Su aplicación en arqueometría es todavía muy reciente y sin embargo posee un gran potencial.

En este capítulo se ha descrito la señal IL de un gran número de minerales y cristales; elementales (diamantes), haluros (fluorita), óxidos (circonita, YAG, corindones, espinela), carbonatos, fosfatos (apatito) y una variedad de silicatos. La Ionoluminiscencia registrada ha sido debida a los defectos en la red e impurezas presentes en los materiales. Se han detectado tanto elementos de transición y tierras raras (Mn^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Ti^{3+} , Er^{3+}) como defectos intrínsecos (centros F).

La IL es una técnica no invasiva que permite, tal y como se ha visto, discriminar vidrios de cristales, distinguir entre materiales de aspecto semejante y detectar la presencia de análogos sintéticos, además de realizar predicciones dentro del ámbito de los estudios de Campo Cristalino. En el futuro podría ser empleada además para determinar grados de cristalinidad.

Cabe destacar entre todos los análisis realizados, aquellos que se relacionan con el diamante, que sin duda resultarán de gran utilidad para su diferenciación de otros materiales sobretodo considerando las constantes innovaciones en la síntesis de análogos e imitaciones de diamante tanto para uso industrial y científico como en joyería.

Aunque por ahora los mecanismos del fenómeno de la ionoluminiscencia están aún por definir, esta técnica aporta nueva información en confrontación con otras técnicas de luminiscencia que acerca un poco más la comprensión de las interacciones entre la radiación y la materia.

4.5. Artículos y posters generados a partir del capítulo

Posters:

Proton induced luminescence in minerals of gemmological interest.
H. Calvo del Castillo, J.L. Ruvalcaba Sil, M.A. Hoyos, T. Calderón.
17th Internacional Conference on Ion Beam Analysis, 2005 – Sevilla.

Relation between IOL emission and bond distance (M-O) in carbonates.
H. Calvo del Castillo, J.L. Ruvalcaba Sil, M. Álvarez, P. Beneitez, A. Millán, T. Calderón.
17th Internacional Conference on Ion Beam Analysis, 2005 – Sevilla.

Ion induced luminescence of minerals.
H. Calvo del Castillo, J.L. Ruvalcaba Sil, T. Calderón.
10th International Symposium on Radiation Physics, 2006 – Coimbra (Portugal)

Diamond, Simulates and synthetic analogous.
H. Calvo del Castillo, J.L. Ruvalcaba Sil, E. Belmont, M. Barboza-Flores, T. Calderón.
10th International Symposium on Radiation Physics, 2006 – Coimbra (Portugal)

Artículos:

Relationship between ionoluminescence emission and bond distance (M-O) in carbonates.
H. Calvo del Castillo, J.L. Ruvalcaba Sil, M.A. Álvarez, P. Beneitez, T. Calderón
NIM-B (2006) 249 (1-2): 217-220.

Some new trends on ionoluminescence in minerals.
H. Calvo del Castillo, J.L. Ruvalcaba Sil, T. Calderón. Analytical and Bioanalytical Chemistry, special issue “Archaeometry” (2007), in press.

Ionoluminescence of diamond, synthetic diamond and simulants.
H. Calvo del Castillo, J.L. Ruvalcaba Sil, M. Barboza-Flores, E. Belmont, T. Calderón.
Aceptado NIM-A (International Symposium on Radiation Physics 2006).

Bibliografía

1. Lo Giudice et al.; NIM-B 210 (2003) 429-433.
2. J.S. Charles et al.; Phys. Stat. Sol. (a) 11 (2004) 2473-2485.
3. J. Lindblom et al.; Amer. Min. 90 (2005) 428-440.
4. Y. Dumeige et al.; Jour. of Lum. 109 (2004) 61-67.
5. B. M. Phillips et al.; Gems & Gemmolgy 40 (2004) 2-25.
6. M. Magharabi et al.; J. Phys. Condens Matter. 13 (2001) 5817-5831.
7. C. Manfredotti et al.; Diamond & Rel. Mats. 10 (2001) 568-573.
8. V.T. Gristyna et al.; NIM-B 250 (2006) 342-348.
9. A.S. Maurfin. Spectroscopy, luminescence and radiation centres in minerals. Springer-Verlag. (1979) Berlín.
10. C. Yang et al.; Scanning Microscopy 9(1) (1995) 43-62
11. C. Yang et al.; NIM-B 130 (1997) 746-750.
12. A.A. Bettiol et al.; NIM-B 130 (1997) 734-739.
13. J. García-Solé, L.E. Bausá, D. Jaque. An introduction to the optical spectroscopy of solids. Wiley & Sons. (2005) Chichester.
14. V.I. Flerov et al.; NIM-B 141 (1998) 384-386.
15. Y. Aoki et al.; NIM-B 114 (1996) 276-280.
16. K. Moritani et al.; Jour. of Nucl. Mats. 326 (2004) 106-113.
17. R.J. Brooks et al.; NIM-B 190 (2002) 136-140.
18. R.J. Brooks et al.; NIM-B 190 (2002) 709-713.
19. V.A. Skuratov et al.; NIM-B 245 (2006) 194-200.
20. L.D. Morpeth et al.; NIM-B 175/177 (2001) 537-541.
21. T. Monteiro et al.; NIM-B 191 (2002) 638-643.
22. A.N. Tarashchan. Luminescence of materials. Naukova Dumka. (1978) Kiev.
23. B.N. Lakshminarasappa et al.; NIM-B 244 (2006) 156-153.
24. M.L. Chitambo et al.; Jour. African Earth Sci. 20(1) (1995) 53-60.
25. T. Calderon et al.; Radiat. Meas. 26(5) (1996) 719.
26. P.D. Townsend et al.; Radiat. Meas. 23 (1994) 433.
27. C.M. Subramanian et al.; J. Mater. Sci. 22 (1987) 273-276.
28. S.A. Holgate et al.; J. Phys. Condens. Matter, 6 (1994) 255-278.
29. V.A. Skuratov et al; NIM-B 191 (2002) 251.
30. T. Calderón et al.; Journ. Gemmology, XVIII (3) (1982) 217.
31. G. H. Dieke. Spectra and Energy of Rare Earth Ions in Crystals. Wiley Interscience. (1988) New York.
32. J. E. Geake, G. Walker, Infrared and Raman spectroscopy of lunar and terrestrial minerals. Academic Press. (1975) New York.
33. W. B. White et al.; Am. Mineral. 71 (1986) 1415.
34. A. Finch et al.; Contrib. Mineral Petrol. 135 (1999), 234.
35. H. Koyama, J. Appl. Phys. 51 (1980) 2228.
36. J.P. Gross et al.; Physical review B 72 035214 (2005) 1-11.
37. T. Mainschang, Diamond treatments, synthetic diamonds, diamond simulants and their detection. Gemlab Establ., 2001.
www.gemlab.net/pdfdateien/The%20properties%20of%20synthetic%20diamonds.pdf
38. K. Iakoubovskii, Optical studies in diamond (Ph.D. Thesis), Katholieke Universiteit Leuven, 2000. <http://staff.aist.go.jp/k.iakoubovskii/kthesis.htm>
39. R.B. Heimann, Engineering mineralogy of ceramic materials, Proceedings of the international school of earth and planetary sciences, (2001) Siena.
www.mna.it/ISEPS/lectur01/Heimann-Ceramic.DOC
40. A.S. Foster et al.; Physical Review 64 (2001) 224108: 1-0.

C. Klein, C.S. Hurlbut, Jr. Manual de Mineralogía, Reverté, Barcelona, 1996.

www.uned.es/cristamine

Parte III, 5. Medio Ambiente

5. Aplicación Medio Ambiente: Aznalcóllar

5.1. Introducción

La madrugada del 25 de Abril de 1998, tuvo lugar la rotura de la presa de contención de una balsa de decantación en la una mina de pirita (FeS_2), usufructada por la empresa “Explotación Minera de Aznalcóllar”, perteneciente al grupo empresarial de capital sueco Boliden-Apirsa, en la localidad de Anzalcóllar (Sevilla).



Figura 1. Rotura de la presa en la balsa de decantación de la Explotación Minera de Aznalcóllar.

La balsa, situada en el término municipal de Sanlúcar la Mayor, derramó material consistente en $3,6 \text{ Hm}^3$ de aguas ácidas y $0,9 \text{ Hm}^3$ de lodos tóxicos ambos con un alto contenido en metales pesados, lo que supone 2,7 millones de Tm de lodos (para una densidad de los mismos cercana a 3g/cm^3). El vertido, se desbordó sobre el río Agrio, y el Guadiamar del que el Agrio es afluente. Los lodos se extendieron a 40 km alcanzando las estribaciones del Parque Nacional del Coto de Doñana y quedando retenidas en la zona del pre-parque, mientras que las aguas continuaron hasta los 50 km introduciéndose en la parte externa del mismo en el Coto de Doñana y llegaron a desembocar en el río Guadalquivir, llegando posteriormente en el Océano Atlántico en Sanlúcar de Barrameda. El material que llegó a alcanzar una anchura de 400 m aproximadamente en su desplazamiento, cubrió una superficie de 4402 Ha.



Figura 2. Zonas afectadas por los vertidos. Los puntos marcados con iniciales hacen referencia a distintas fincas a lo largo del cauce del río Guadimar: **Mina (M)**, **Soberbina (S)**, **Doblas (D)**, **Pilas-Aznalcazar (PA)**, **Quema (Q)**, **Puente de Don Simón (PDS)**, **Pescante (P)** y **Los Pobres (LP)**.



Figura 3. Apecto de los lodos.

Los lodos alcanzaron 1,5 m de espesor en las zonas más afectadas y 1 mm en las menos perjudicadas, siendo el espesor más representativo de 8 cm. Su composición, rica en piritita (68-78%) se detalla en la (tabla 1).

pirita	FeS_2
esfalerita	$(\text{Zn}, \text{Fe})\text{S}$
galena	PbS
calcopirita	CuFeS_2
arsenopirita	FeAsS

Tabla 1. Composición cualitativa mineral de los lodos¹.

Para estos lodos, cabe destacar la presencia de metales pesados en las cantidades que se expresan a continuación (tabla 2). La mayor parte de ellos poseen una gran movilidad, pudiendo llegar al agua y a sedimentos de la zona.

metal	concentración de metal en el lodo
zinc	8 kg/Tm
plomo	8 kg/Tm
arsénico	5 kg/Tm
cobre	2 kg/Tm
cobalto	90 g/Tm
talio	55 g/Tm
bismuto	70 g/Tm
cadmio	28 g/Tm
mercurio	15 g/Tm

Tabla 2. Concentración de metales pesados presentes en los lodos¹.

Se han realizado varios estudios sobre los sedimentos de Aznalcóllar, en diversas áreas del recorrido de los vertidos. Salvo excepciones de análisis realizados antes del desastre^{2, 3}, todos ellos se llevaron a cabo a partir del vertido de la minera^{1, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11}. La mayor parte de estos estudios emplean técnicas que conllevan la digestión de las muestras^{1, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 11} y algunos hicieron uso de técnicas ICP-AES (Inductively Coupled Atomic Emisión Spectrometry)⁵ ICP-MS o (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry)⁷. Sólo hay dos estudios PIXE; uno de ellos anterior al desastre² y otro posterior¹⁰, pero en ambos casos cuentan con un número inferior de muestras.

En este capítulo se va a realizar un segundo estudio comparativo sobre las muestras empleadas en los informes¹ del grupo de “Mineralogía Aplicada” de la Universidad de Sevilla, para AFREXPORT (Agrícola de Frutos y Exportación, S.A.), dedicada a explotaciones de tipo agrícola, cuyos terrenos se vieron afectados por los lodos y aguas provenientes de la minera.

El objetivo de los análisis es comparar los resultados obtenidos mediante técnica PIXE con los obtenidos por el grupo de “Mineralogía Aplicada” con otras técnicas que incluyen análisis granulométricos (Sedigraph), XRD, SEM/EDS, análisis químico por activación neutrónica (INAA) y ICP-AES, además de análisis de mercurio por técnicas de vapor caliente.

PIXE, al contrario que la espectrometría de emisión de plasma y las técnicas de vapor caliente, permite el análisis simultáneo de casi todos los elementos presentes en la muestra y no presenta el problema de transformar los elementos presentes (isótopos estables) en radiactivos como ocurre en INAA. Además, posee una mayor sensibilidad que SEM/EDS.

Las fincas estudiadas para AFREXPORT fueron las siguientes (todas ellas en la provincia de Sevilla):

Finca de Guadamar	Sanlúcar la Mayor
Finca de El Coto	Benacazón y Huévar
Fica de Quema	Villamanrique de la Condesa y Aznalcázar

El objetivo de dicho estudio fue determinar si los elementos contaminantes de los lodos pasaron o no al suelo y la vegetación, y evaluar los daños ocasionados por la riada tóxica.

5.1.a. Localización de las muestras estudiadas

i. La finca de Guadiamar

La finca de Guadiamar está situada a 12 km de Aznalcóllar en el margen derecho del río Guadiamar, dentro del término municipal de Sanlúcar la Mayor.

La superficie cubierta por lodos es pequeña, pero la avenida de agua alcanzó alturas de hasta 1,5m sobrepasando los brocales de los pozos por lo que éstos quedaron contaminados afectando a otros cultivos cercanos que empleaban su agua para riego.

La finca servía para el cultivo del melocotón y estaba en parte ocupada por eucaliptos. Se encuentra sobre depósitos pertenecientes al Cuaternario y constituidos por gravas, arenas, limo y arcillas del aluvial reciente.

Las muestras tomadas en esta finca, incluyeron suelos y vegetación así como estudio de aguas, pero para esta tesis sólo se hará uso de las muestras de suelo en diferentes perfiles, tal y como se indica a continuación.

	Nombre muestra	Profundidad desde la superficie
Perfil 1	1GU1 (lodo)	5 cm
Suelo contaminado. Cultivo de melocotón. Cota de 170cm y perfil arenoso y homogéneo.	1GU2	10 – 30 cm
	1GU3	30 – 60 cm
Perfil 2	2GU1	10 – 30 cm
Suelo no contaminado. Próximo al anterior. Perfil homogéneo.	2GU2	30 – 60 cm
Perfil 3	3GU1	10 – 30 cm
Suelo no contaminado. Lejos del cauce del río.	3GU2	30 60 cm

Tabla 3. Muestras de suelos tomadas para la finca Guadiamar.

ii. La finca de El Coto

La finca de El Coto, también en la vega del río Guadamar y a 3 km al sudeste de Huevar (términos municipales de Huévar y Benacazón) fue cubierta por lodos en un total de 25,42 Ha dedicadas al cultivo de trigo, girasol y conteniendo tierras sin cultivar. La avenida de agua con lodos en suspensión alcanzó los 50 cm sin llegar a pasar por encima de los brocales de los pozos, pero entrando sin embargo por los orificios de sus paredes.

Se tomaron muestras de girasol, agua y suelos. Igual que en el caso anterior para el estudio PIXE de esta tesis se emplearon únicamente los de suelos. La finca de El Coto, también se encuentra sobre depósitos del Cuaternario constituidos por gravas, arenas, limos y arcillas del aluvial reciente.

	Nombre muestra	Profundidad desde la superficie
Perfil 1	1CO1 (lodo)	5 cm
Suelo contaminado. Cultivo de trigo. Cota de 180cm y perfil homogéneo de arenas con nódulos carbonatados.	1CO2	10 – 20 cm
	1CO3	30 – 50 cm
Perfil 2	2CO1 (lodo)	8 cm
Suelo contaminado. Próximo al anterior. Cultivo girasol. Perfil litológico similar.	2CO2	15 – 20 cm
	2CO3	40 – 50 cm
	3CO1 (lodo)	10 cm
Perfil 3		
Suelo contaminado. Junto al pozo nº 3.		

Tabla 4. Muestras de suelos tomadas para la finca de El Coto.

iii. La finca de Quema

La finca de Quema abarca el vado de Quema en la zona de la vega del Guadamar, en los términos municipales de Villamanrique de la Condesa y Aznalcázar. La superficie cubierta por lodos fue es de 156,9 Ha entre terreno sin cultivar, frutales, girasol, trigo y melones. El suelo es un depósito Cuaternario constituido por arenas, limos y arcillas del aluvial reciente de la vega del río Guadamar.

En la zona que ocupa esta finca, la mezcla de aguas y lodos, se extendió por los márgenes del río pero la altura alcanzada fue inferior a 50 cm y el espesor de los lodos depositados alcanzó los 5 cm.

Se seleccionaron cuatro zonas de muestreo de tal manera que entre las muestras existen algunas contaminadas, otras no contaminadas y un grupo que aparentemente no está contaminado. También se analizaron muestras de agua que no se estudiarán en esta tesis.

	Nombre muestra	Profundidad desde la superficie
Perfil 1	1QM1 (lodo)	> 5 cm
Suelo contaminado. Cota de 170cm y perfil con distintos aspectos texturales.	1QM2 (arenoso limoso)	hasta 20 cm
	1QM3 (arenoso)	hasta 40 cm
	1QM4 (arenoso limoso)	hasta 70 cm
	2QM1 (arenoso limoso)	> 10 cm
Perfil 2	2QM2 (arenoso limoso)	hasta 30 cm
Elevación topográfica no alcanzada por los lodos. Cultivo melocotón. Perfil con distintos aspectos texturales.	2QM3 (arenoso limoso)	Hasta 70 cm
	3QM1 (lodo)	4 cm
Perfil 3 Suelo contaminado. Cultivo melocotón. Mayor tamaño de grano en el perfil	3QM2 (arenoso limoso)	hasta 25 cm
	3QM3 (arenoso limoso)	hasta 50 cm
	3QM4 (continuación nivel anterior)	hasta 70 cm
	4QM1 (lodo)	> 2 cm
Perfil 4	4QM2 (arenoso limoso)	hasta 20 cm
Suelo contaminado. Cultivo de girasol. Perfil arenoso homogéneo	4QM3 (arenoso limoso)	hasta 40 cm
	4QM4	hasta 80 cm
	5QM1 (arenoso limoso)	> 10 cm
Perfil 5 Contaminado aunque sin presencia de lodos. Perfil homogéneo de limos arenosos con intercalaciones de restos fósiles y caliche	5QM2 (arenoso limoso)	hasta 20 cm
	5QM3 (arenoso limoso)	hasta 50 cm
	6QM1 (lodo)	> 4 cm
Perfil 6 Contaminado. En el Vado de Quema. Cultivo de trigo. Suelo arenoso-limoso bastante homogéneo.	6QM2 (arenoso limoso)	hasta 20 cm
	6QM3 (arenoso limoso)	hasta 50 cm
	6QM4 (arenoso limoso)	hasta 70 cm

Tabla 5. Muestras de suelos tomadas para la finca de Quema.

5.2. Experimental

5.2.a. Toma y preparación de muestras

i. Toma de muestras

La toma de muestras, tal y como se indica en el (punto 5.1) fue realizada por el grupo de “Mineralogía Aplicada” de la Universidad de Sevilla. Cada muestra pesó unos 2 kg, sin embargo para el estudio PIXE se tomaron únicamente 70mg/muestra.

No todas las muestras tomadas por el grupo de mineralogía han sido utilizadas. Se han escogido únicamente aquellas que parecen presentar contaminación o donde la contaminación podría estar presente (tabla 6) de acuerdo con los resultados anteriormente obtenidos y presentes en los informes.

Guadamar	1GU1 (lodo), 1GU2, 1GU3g, 1GU3f, 2GU1(lodo), 2GU2
Coto	1CO2, 1CO3, 2CO1 (lodo), 2CO2, 2CO3, 3CO1 (lodo), 3CO2
Quema	1QM1 (lodo), 1QM2, 1QM3, 2QM2, 2QM3, 3QM1 (lodo), 3QM2, 3QM3, 3QM4, 4QM1 (lodo), 4QM2, 4QM3, 4QM4, 5QM1, 5QM2, 5QM3, 6QM1 (lodo), 6QM2, 6QM3, 6QM4

Tabla 6. Muestras utilizadas en las medidas PIXE.

ii. Preparación de muestras

La preparación de muestras tuvo lugar de manera semejante a la realizada para las urnas zapotecas (Parte III, 1), obteniéndose pastillas a partir de la muestra molida en mortero de ágata en empastilladoras Macro-micro KBR Fie Kit de Nicolet Instruments, aplicando 2-4 Ton/cm² de presión.

Las muestras fueron montadas sobre soportes de aluminio para su irradiación en el acelerador.

5.2.b. Set-up y condiciones de medida

Tanto el set-up como las condiciones de medida figuran en el (apéndice 5, punto 5.1).

5.3. Resultados PIXE

La técnica PIXE ha permitido la detección de un conjunto de 21 elementos para cada muestra en una medida. Pudieron determinarse las concentraciones de Al, Si, P, S, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Pb, As, Rb, Sr, Zr, Sn, Sb y Ba. La tabla de concentraciones PIXE de los elementos detectados puede observarse en el (apéndice 5, punto 5.2).

No se han detectado otros elementos que figuran sin embargo en los informes⁴ como: Mo, Ag, Br, Co, Cs, Au, Cd, Bi, V, Hg, Rb, Sc, Y, Ta, Th, U, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu e W. No ha sido posible determinar la presencia de estos elementos en PIXE debido a que las energías de rayos-X que normalmente se emplean para su detección (líneas L), interfieren – aparecen a las mismas energías – que las líneas K del resto de los elementos que sí han sido detectados y se encuentran en mayor concentración, de tal manera que han enmascarado otros metales y tierras raras.

Sin embargo, es posible extraer del análisis la idea general de la composición de los lodos; azufre, hierro y metales pesados que han contaminado el suelo subyacente, así como observar la distribución de esos contaminantes en los perfiles del suelo analizados. A continuación se describe brevemente el comportamiento de algunos de los metales pesados encontrados (cromo, manganeso, níquel, cobre, zinc, arsénico o plomo) en el suelo, cuyos niveles de concentración se comentan posteriormente para los distintos perfiles analizados en las tres fincas.

Contaminantes

El cromo puede presentarse en varios estados de oxidación en el suelo, aunque sus formas más destacables son Cr^{3+} y Cr^{6+} . El Cr^{3+} es más estable, menos móvil y menos tóxico que el Cr^{6+} . El Cr^{6+} es muy tóxico y se desplaza fácilmente por suelos porosos de pH medio-alto. La movilidad del cromo aumenta con la disminución del pH, aunque no resulta muy sensible a sus variaciones.

El níquel, puede encontrarse en la naturaleza en varios estados de oxidación. De todos ellos, sólo el Ni^{2+} es estable en un margen amplio de pH y potencial redox. Este elemento se considera fundamental para los organismos del suelo.

El cobre, es un metal muy poco móvil al fijarse fuertemente a los suelos. Resulta poco sensible a los cambios de pH. Puede encontrarse en el suelo como ión soluble o formando complejos de diversa índole. Es un elemento utilizado por las plantas.

El zinc se encuentra como Zn^{2+} en soluciones de suelo, aunque su solubilidad es muy baja. Resulta mucho más móvil en suelos ácidos que en suelos alcalinos. Se trata de un elemento esencial para los organismos. Es poco tóxico a no ser que su concentración exceda las 350 ppm; en esta concentración retrasa el crecimiento de las plantas.

El arsénico, es un elemento altamente tóxico. Su movilidad es mínima. Las concentraciones altas de arsénico en el medio ambiente se deben a la presencia de sulfuros y sulfoarseniuros. En suelos arenosos resulta cinco veces más biodisponible que en suelos arcillosos.

El estaño aparece en forma de compuestos simples, en forma de oxidación Sn^{2+} y Sn^{4+} . Su movilidad es muy pequeña y se ve poco afectado por las variaciones del pH, aunque resulta soluble en los compuestos que forma con la materia orgánica.

El plomo se encuentra en las formas Pb^{2+} y Pb^{4+} siendo predominante la primera. Es un elemento especialmente móvil a pH muy ácido. Puede formar quelatos y fosfatos insolubles. No es beneficioso para los organismos.

5.3.a. Finca Guadamar

Se tomaron muestras de dos perfiles de la finca Guadamar; 1GU y 2GU. A continuación se analiza la presencia de algunos elementos contaminantes, de acuerdo a lo que establece la Directiva del Consejo de 12 de junio de 1986 respecto a la protección del medioambiente de los suelos de la CEE (1986) (Diario Oficial de las Comunidades Europeas del 7-4-86), y también a la revisión de normativas relativas a los umbrales de contaminación propuestos por la Consejería de Medioambiente de la Junta de Andalucía (Enero 1999)¹².

En general, se ha observado que los lodos se componen de un 34% w-w en hierro y un 15% w-w en azufre junto con grandes concentraciones de metales pesados (Mn, Ni, Cu, Zn, As y Pb, entre otros).

Los tres perfiles estudiados, se comportan de manera semejante; en la muestra tomada más cerca de la superficie (sea esta lodo o suelo), se observa la mayor concentración de elementos pesados contaminantes que tiende a disminuir en cotas inferiores del perfil.

i. Perfil 1

El perfil nº1 de la finca Guadamar (1GU), muestra elevados contenidos en hierro y azufre en la muestra 1GU1 correspondiente al lodo. En la (figura 9) puede observarse como tanto el hierro como el azufre, y también otros elementos pesados descienden en concentración conforme se alcanza mayor profundidad en el suelo. (Se ha de tener en cuenta que en la gráfica los valores de zinc, manganeso, cobre y níquel han sido multiplicados por diez para su mejor visualización).

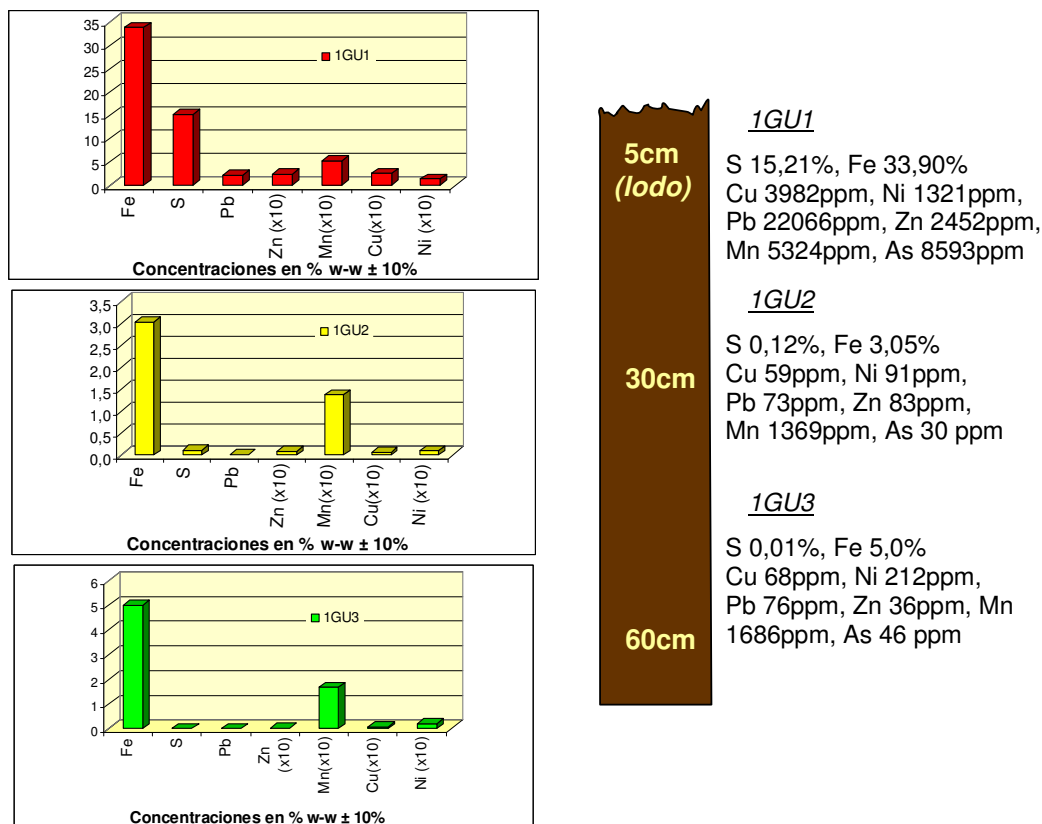


Figura 9. Algunos elementos pesados contaminantes. Concentraciones PIXE en % w-w.

Los metales pesados aparecen en grandes cantidades. En el lodo (1GU1), el cobre excede con creces el límite de 50 – 140 ppm establecido por la CEE, y también los de la Junta de Andalucía que para pH<7 (el lodo posee pH=1,62) clasifica la situación del suelo como contaminado a nivel de intervención para su uso como suelo agrícola; esto es, que los niveles de contaminación resultan peligrosos y que es procedimiento urgente su remediación.

La concentración de níquel también excede el máximo establecido por la CEE (máx. 30-75ppm), plomo (máx. 30-50), zinc (máx. 150-300ppm) y manganeso[†] (máx. 1500-3000ppm), en el lodo. Para la Junta de Andalucía también las concentraciones de estos elementos resultan no aceptables en suelos de uso agrícola, encontrándose el suelo contaminado a nivel de intervención. Es especialmente alta la concentración de arsénico encontrada en el lodo.

[†] El máximo establecido para el manganeso se toma de Kabata-Pendias, A. y H., Pendias, 1984. "Trace elements in Soils and Plants" CRC Press, Baton Toca, Florida.

Las concentraciones de estos elementos, disminuyen conforme se desciende en el perfil, y así en 1GU2 y 1GU3, sólo el níquel y el plomo dan valores superiores a los permitidos por la CEE. Informes anteriores¹ señalan concentraciones menores para el cobre y plomo de las detectadas con PIXE en 1GU2, aunque en el mismo rango - Cu: 54ppm, Pb: 62ppm – y destacan las muestras 1GU2 y 1GU3 como no contaminadas.

Los parámetros de la Junta de Andalucía sitúan la muestra 1GU2 y 1GU3 en el nivel de investigación obligatoria en lo relativo a la concentración de arsénico. A partir de este umbral (30ppm), se establece la obligatoriedad de investigar esta contaminación y se recomienda su extracción. Es obligatorio determinar la posible toxicidad a partir de los parámetros del suelo (contenido en materia orgánica, carbonatos y oxi-hidróxidos de hierro libre), así como la cuantificación de trazas de metales solubles en agua y extraíbles por AEDT.

El níquel se encuentra en los niveles de investigación recomendable en 1GU2 y en investigación obligatoria en 1GU3. El nivel de investigación recomendable es el nivel de sospecha a partir del cual se sospecha la existencia de contaminación peligrosa. Se recomienda, pero no obliga a hacer las mismas determinaciones especificadas para el nivel de investigación obligatoria.

El cobre se encuentra para estas muestras dentro del nivel de referencia para suelos básicos. Ello implica que el suelo no se encuentra contaminado por este elemento. Lo mismo ocurre para el plomo y el zinc.

ii. Perfil 2

El perfil nº2 teóricamente no ha llegado a ser contaminado. Los valores PIXE muestran valores algo elevados para el hierro (8,63% w-w) en 2GU1, que es una muestra de suelo y no de lodo. En lo relativo a los metales pesados para esta muestra, destacan cantidades de plomo (173ppm) por encima de lo permitido

(50ppm) por la CEE pero que entra dentro de los niveles de referencia de la Junta de Andalucía, así como de zinc (encontrado: 899ppm frente a máximo permitido: 300ppm por la CEE y 500ppm por la Junta de Andalucía), y lo mismo ocurre con el cobre y con el níquel que se encuentran en nivel de investigación obligatorio.

Si bien estas concentraciones disminuyen conforme se baja en el perfil de tal manera que resultan menores en 2GU2, aún para esta muestra resultan superiores a lo permitido por la CEE para elementos como el plomo, zinc y níquel. No así para las recomendaciones de la Junta de Andalucía que consideran la muestra libre de contaminación por cobre, plomo o zinc, pero la sitúan en nivel de investigación obligatoria por el contenido en níquel.

5.3.b. Finca Coto

Se estudiaron tres perfiles de la finca Coto. En general, se han observado composiciones para los lodos piríticos de 33% de hierro y 18% de azufre. Estos valores son ligeramente más altos que los señalados en los informes¹ (27 – 31%) pero menores que los que aportó la Administración para esa zona (35,4 – 38 %).

Existe contaminación debido a la presencia de los lodos en metales tales como Cu, Zn, Pb, Ni, o As. Sin embargo la contaminación no ha alcanzado una gran profundidad; alrededor de 15 cm bajo el nivel del suelo, la concentración de estos elementos disminuye hasta tomar valores aceptables.

i. Perfil 1

El perfil 1 de la finca Coto se muestra más contaminado que el 1GU y el 2GU de Guadiamar, a profundidades equivalentes. Así, en 1CO2, hay una concentración de plomo mayor que en el 1GU2 y 2GU2, por ejemplo.

Las concentraciones de elementos como el plomo, zinc, cobre y níquel descienden en el 1CO3 hasta niveles aceptados en la CEE salvo el plomo (99ppm) que sí es aceptable para suelos básicos por la Junta de Andalucía y el níquel (83ppm), que tanto en la CEE como para la Junta de Andalucía, ha rebasado los límites de referencia. El cobre, se encuentra en niveles de investigación obligatoria en todo el perfil según la Junta de Andalucía. El arsénico en 1CO2 se encuentra en nivel de intervención.

ii. Perfil 2

El perfil nº2 de Coto, muestra una capa de lodos piríticos donde la concentración de hierro es del 33,1% y la de azufre del 18,2%. Los metales pesados como plomo, zinc, manganeso, cobre y níquel se encuentran en concentraciones muy superiores a las permitidas por la CEE o la junta de Andalucía en esta muestra.

Se ha detectado en este caso también para el lodo la presencia de estaño, en concentración muy superior al límite de intervención establecido por la Junta de Andalucía.

Descendiendo en el perfil, para la muestra 2CO2, la concentración de estos elementos se ha reducido hasta alcanzar valores en los que no se consideran contaminantes.

iii. Perfil 3

El perfil nº3 de Coto, se comporta de manera semejante al anterior. La muestra 3CO1 proviene de la capa de lodos piríticos y posee una concentración de hierro y azufre semejante a la anterior. Los valores de metales pesados (incluido el estaño, también presente) también aparecen muy por encima de la concentración permitida por la CEE o la Junta de Andalucía, salvo el níquel, que para esta última se encuentra a nivel de investigación obligatoria.

Los contaminantes se reducen descendiendo en el perfil, de manera que para 3CO2 se encuentran dentro de los límites aceptados de nuevo a excepción del níquel.

5.3.c. Finca Quema

Se tomaron muestras de 6 perfiles de la finca Quema. Al igual que se ha observado para las otras fincas, el porcentaje de azufre y de hierro encontrado en los lodos es respectivamente un 17% y 31% w-w.

Se han encontrado elementos contaminantes, descienden también en este caso conforme se baja en los distintos perfiles.

i. Perfil 1

El perfil nº1 (1QM), muestra elevados contenidos en hierro y azufre en la muestra 1QM1 correspondiente al lodo. En la (figura 9) puede observarse como tanto el hierro como el azufre, y también otros elementos pesados descenden en concentración conforme se alcanza mayor profundidad en el suelo. (Se ha de tener en cuenta que en la gráfica los valores de zinc y níquel han sido multiplicados por diez para su mejor visualización).

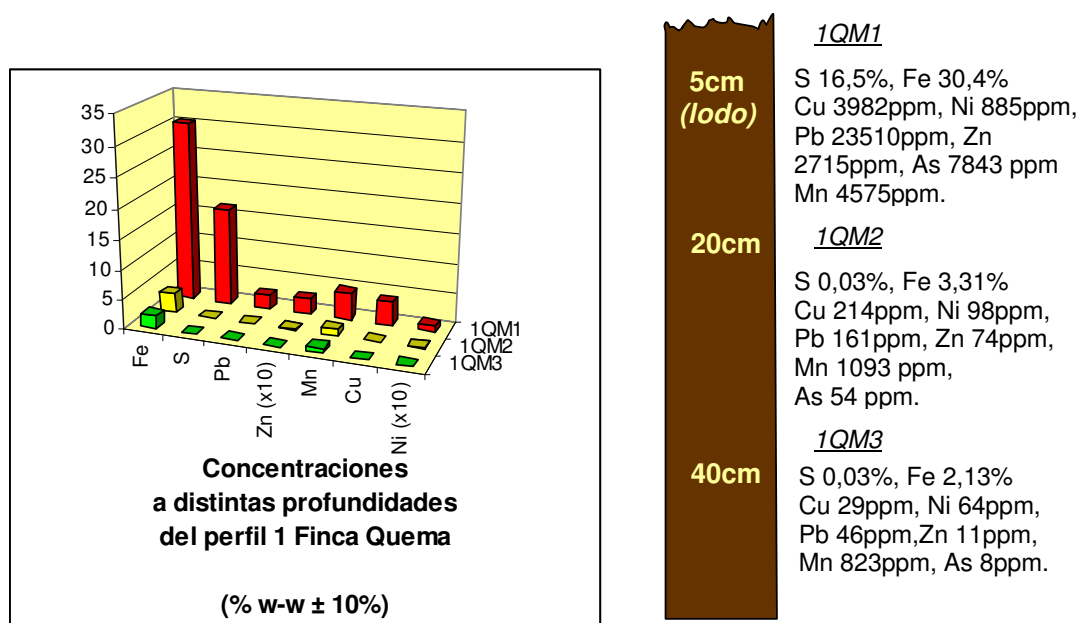


Figura 9. Algunos elementos pesados contaminantes. Concentraciones PIXE en % w-w.

Los metales pesados aparecen en grandes cantidades en el lodo. El cobre excede con creces el límite de 50 – 140 ppm establecido por la CEE en 1986 (la Junta de Andalucía atribuiría al suelo un nivel de intervención), así como el de níquel (CEE máx. 30-75ppm), plomo (CEE máx. 30-50 ppm), zinc (CEE 150-300 ppm) o arsénico.

Las concentraciones disminuyen conforme se desciende en el perfil, alcanzándose valores aceptables por la Junta de Andalucía para el cobre y el arsénico en 1QM3, y para el plomo y el zinc en 1QM2 y 1QM3 en suelos básicos.

ii. Perfil 2

El perfil nº2 teóricamente no ha llegado a ser contaminado. Los valores PIXE muestran que efectivamente los metales pesados (Cu, Ni, Pb Zn, Mn) se encuentran en el rango aceptable, salvo por el plomo que supera ligeramente las directivas de la CEE en la muestra 2QM2 (56 ppm detectado frente a un máximo de 50 ppm permitidas).

La concentración de estos metales disminuye para la muestra 2QM3, tomada a mayor profundidad, excepto en el caso del níquel, donde aumenta alcanzando 10ppm y quedando por encima del límite permitido por la CEE (75 ppm). La Junta de Andalucía señala un nivel de investigación recomendada para el arsénico en la muestra 2QM2 y también de níquel en 2QM3 y 2QM3.

iii. Perfil 3

El perfil nº3 muestra igualmente elevadas concentraciones de azufre (15,6%) y hierro (32,4%) en 3QM1, ya que es lodo pirítico. Las concentraciones de estos elementos disminuyen conforme se desciende en el perfil hasta alcanzar un valor de 17 ppm para el azufre y 2,9% para el hierro. Metales como Mn, Ni, Cu, Zn y Pb también disminuyen en este sentido tal y como muestra la (figura 11). Nótese que las concentraciones para todas las muestras salvo la 3QM1 han sido multiplicadas por diez para su mejor visualización en el gráfico.

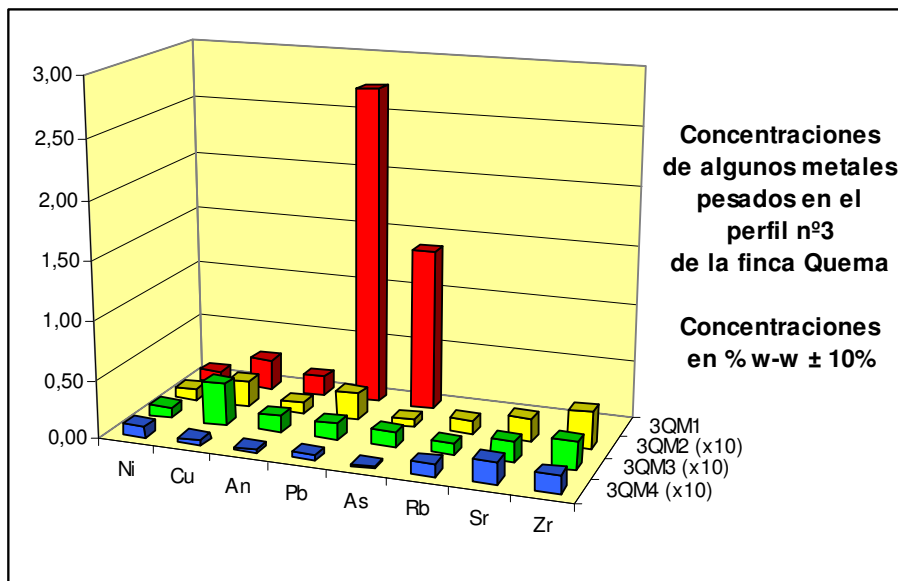


Figura 10. Algunos elementos pesados contaminantes. Concentraciones PIXE en % w-w.

iv. Perfil 4

Al igual que en el perfil nº3, en el perfil nº4 existe una gran concentración de hierro y azufre que se corresponde con la muestra tomada del lodo 4QM1, y los valores registrados para los valores de los metales pesados disminuyen conforme aumenta la profundidad a la que se tomó la muestra, hasta encontrarse en concentraciones dentro del rango aprobado por la CEE y las normas de la Junta de Andalucía.

v. Perfil 5

El perfil nº5 es considerado, como el nº2, un área no contaminada. Las medidas PIXE corroboran este hecho; la concentración de azufre en la muestra más superficial es de 0,02% en peso y para ese mismo punto hay un 2,6% de hierro.

Como dato anómalo, cabe destacar que los valores de metales pesados como Cu, Ni, Zn, Sr o As, aumentan con la profundidad. Como ejemplo se muestran los elementos cobre y estroncio en la (figura 11).

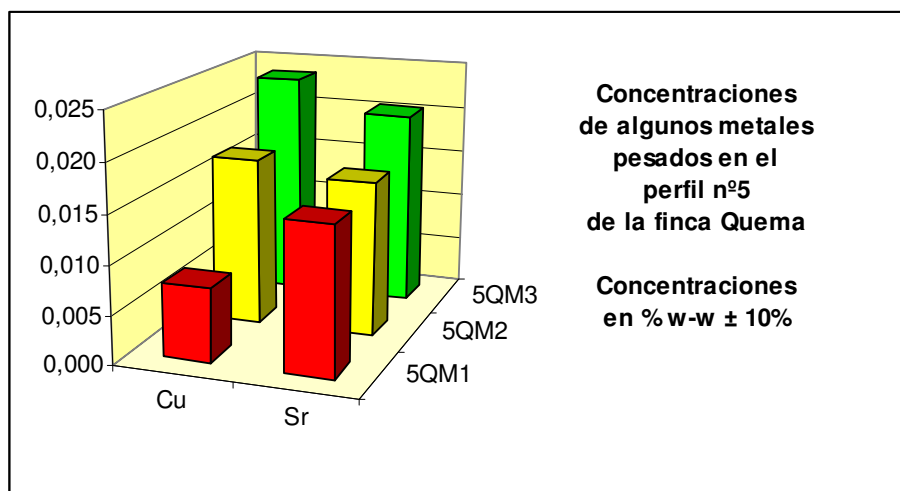


Figura 11. Algunos elementos pesados contaminantes. Concentraciones PIXE en % w-w.

Ello ha podido deberse a los primeros trabajos de remoción de lodos con máquinas excavadoras que alteraron la estratigrafía del perfil en algunos puntos.

vi. Perfil 6

El perfil 6 está cubierto por la capa de lodo pirítico. La muestra tomada sobre éste revela la presencia de un 17,35% de azufre y un 32% de hierro. La concentración de estos elementos disminuye drásticamente para las muestras de suelo tomadas en cotas inferiores.

5.4. Discusión de resultados

5.4.a. Finca de Guadiamar

La finca de Guadiamar consiste de suelos arenosos y de pH básico. Los lodos vertidos sobre ella son francos limosos de pH ácido.

Las concentraciones de níquel aparecen mucho más altas que en las otras dos fincas, de manera que todas las muestras de suelo entran dentro del nivel de investigación obligada (el lodo quedaría dentro del nivel de intervención), excepto una (1GU2), que aparece como nivel de investigación recomendada. Quizás sea una característica propia del suelo, ya que las concentraciones se mantienen a 60cm del suelo. Otra interpretación sería la de que la contaminación proveniente de los lodos ha alcanzado estas cotas.

El elemento más preocupante en lo relativo a contaminantes es el arsénico, que incluso a 60cm se mantiene en niveles de intervención o de investigación obligatoria.

El resto de los elementos como cobre, zinc y plomo no han sido transferidos del lodo, donde se encuentran como contaminantes a nivel de intervención de acuerdo con la normativa de la Junta de Andalucía, ya que en las muestras presentan valores inferiores al nivel de referencia establecida por ésta. La directiva de la CEE concuerda en la ausencia de éstos elementos en concentración que resulte contaminante salvo en el caso del plomo, donde señala que todas las muestras sin excepción contienen este elemento como contaminante.

5.4.b. Finca de Coto

La finca de Coto posee una predominancia de suelos arenosos y de pH básico a excepción de los lodos.

El contenido en níquel de los distintos perfiles analizados es elevado en general, encontrándose que de acuerdo con la directiva de la CEE, prácticamente todas las muestras están contaminadas. La normativa de la Junta de Andalucía, aunque algo más laxa, prácticamente dice lo mismo. Podría ser que la concentración habitual de níquel de estos suelos fuese algo más elevada de lo aceptado como referencia, ya que en el perfil nº2 parece aumentar con la profundidad (resulta mayor a 50cm que a 20cm de la superficie).

El cobre parece haber permanecido en el lodo sin haber contaminado el suelo salvo en el perfil nº1 donde a 20cm se encuentran concentraciones en nivel de investigación recomendable, que sin embargo no son consideradas como contaminantes por la CEE.

Lo mismo sucede para el plomo, donde salvo para el lodo, todas las demás muestras contienen concentraciones aceptables de este metal de acuerdo con la Junta de Andalucía. La directiva de la CEE, señala sin embargo que casi todas ellas se encuentran contaminadas por plomo.

El zinc únicamente muestra valores contaminantes que requieren de intervención en el lodo del perfil nº2; para los demás puntos permanece dentro de lo aceptable, incluso en los lodos de acuerdo con los estándares de ambas organizaciones.

Las concentraciones de arsénico disminuyen en general conforme se baja en profundidad dentro de los perfiles, sin embargo a 50cm de la superficie todavía se encuentra a nivel de investigación recomendable de acuerdo con la normativa de la Junta de Andalucía.

El cromo y el estaño aparecen como contaminantes sólo en los lodos. El cromo lo hace únicamente en uno de los perfiles.

5.4.c. Finca de Quema

En la finca de Quema los suelos son arenosos y de pH básico excepto para los lodos.

Entre los elementos pesados contaminantes se observan para el níquel valores por lo general altos respecto a lo establecido como referencia por la Junta de Andalucía y la CEE, lo que hace suponer que los valores habituales de concentración para este elementos son superiores a lo propuesto como aceptable por estos organismos, de forma que no una aportación de los lodos (de 0 a 5 cm de profundidad desde la superficie), donde las concentraciones sí son elevadas, inadmisibles tanto por la CEE como por a Junta de Andalucía (nivel de intervención).

La concentración de cobre también aparece como elemento contaminante a intervenir en los lodos. Conforme se desciende en los perfiles 1, 2 y 4, los valores disminuyen de manera que la contaminación por ese metal no ha llegado a alcanzar cotas de 30-40cm bajo la superficie de acuerdo con la Junta de Andalucía. Para los perfiles 3, 5 y 6 la contaminación alcanza sin embargo los 50 cm de profundidad, aunque es posible que el perfil 5 no esté en sí contaminado sino que posea valores superiores de concentración de forma natural, ya que en su superficie no se ha detectado contaminación por cobre.

Respecto al zinc, se puede decir que la gran concentración encontrada en los lodos no ha llegado a afectar al suelo de acuerdo con las normativas de la Junta de Andalucía o lo establecido por la CEE. Lo mismo sucede con el plomo salvo para el perfil nº3, para el que se detecta la presencia de este elemento a 25cm de la

superficie en nivel de investigación recomendable. Cabe decir que la directiva de la CEE resulta más estricta en este sentido considerando que en todos los perfiles analizados se encuentra contaminación por plomo a profundidades que alcanzan desde los 20cm hasta los 70cm.

Sin duda la contaminación más preocupante detectada por PIXE es por arsénico, donde no sólo se detectan grandes concentraciones de este elemento sino que esos valores se mantienen a profundidades donde el resto de contaminantes disminuyen. Así en los perfiles 3 y 5 el arsénico alcanza los 50cm bajo la superficie en concentraciones que la Junta de Andalucía señala como nivel de intervención, y en el perfil 6 a la misma profundidad se encuentra en el nivel de investigación obligatorio.

En cuanto al estaño, cabe decir que sólo se ha detectado en los lodos.

5.5. Comparación con resultados de informe previo

Los resultados aportados por los informes¹, se han obtenido mediante el empleo de diversas técnicas de análisis entre las que se cuentan SEM/EDS, activación neutrónica (INAA) y espectrometría de emisión de plasma (ICP), así como técnica de vapor caliente (para la determinación de mercurio).

Las concentraciones obtenidas por estos métodos han logrado la determinación de más elementos (47) que los detectados en este trabajo con la técnica PIXE (21).

Tanto los análisis de los informes como los actuales expresan los resultados en forma de concentración relativa; concretamente en forma de % w-w. Por este motivo, y dado el menor número de elementos detectados en este trabajo con PIXE, al realizar la comparación entre los resultados no se obtienen los mismos valores de concentración.

Ello no significa que los valores que figuran en el informe o las concentraciones obtenidas para este trabajo mediante la técnica PIXE sean incorrectos.

5.6. Conclusiones

Se han estudiado varias fincas afectadas por el derrame de lodos piríticos procedentes de la balsa de decantación de la Explotación Minera de Aznalcóllar, tomándose varios perfiles de muestreo para cada una de ellas.

La técnica PIXE ha permitido determinar la presencia de 21 elementos en muestras de suelos y lodos procedentes de las inmediaciones del Parque Natural de Doñana en una muestra, con cada medida. La composición general de los lodos es de un 17% de azufre y un 31% de hierro, entre otros elementos. Para los suelos han sido detectados elementos contaminantes (metales pesados) como el manganeso, níquel, cobre, zinc, arsénico o plomo, en las muestras tomadas a menor profundidad, disminuyendo la contaminación en el suelo del perfil.

El elemento contaminante más preocupante resulta ser el arsénico por no disminuir de la misma manera que lo hace el resto con la profundidad, encontrándose a elevadas concentraciones aún en cotas de 50cm por debajo de la superficie.

Esta técnica es apta no sólo para el análisis medioambiental y estudio de contaminantes; resulta igualmente aplicable al análisis de sedimentos en zonas arqueológicas y con otros fines, tales como el de la prospección de determinados minerales de importancia industrial. No obstante, cabe destacar que la información obtenida resulta de carácter mucho más general que la combinación de técnicas empleadas en los estudios previos referenciados en los informes¹, en tanto no ha sido posible detectar la misma cantidad de elementos.

En caso de desastre medioambiental se recomienda el uso de PIXE como diagnóstico de rápida aplicación, aunque no como técnica única. Quizás, al igual que en los informes¹, resultaría útil conjuntamente con análisis químico por activación neutrónica, o ICP-AES.

Este capítulo, si bien no constituye una aplicación en materiales histórico-artísticos, permite observar el amplio espectro de aplicación de técnicas de análisis IBA.

Bibliografía

1. Informes del Grupo de Trabajo de “Mineralogía Aplicada” de la Universidad de Sevilla para AFREXPORT:

Evaluación de los efectos contaminantes de lodos procedentes de las Explotaciones Mineras de Anzalcóllar en suelos cultivos y aguas de la finca Guadamar (Sanlúcar la Mayor, Sevilla). Septiembre 1998. (No publicado).

Evaluación de los efectos contaminantes de lodos procedentes de las Explotaciones Mineras de Aznalcóllar en suelos, cultivos y aguas de la finca El Coto (Huévar y Benacazón, Sevilla). Noviembre 1998. (No publicado).

Evaluación de los efectos contaminantes de lodos procedentes de las Explotaciones Mineras de Aznalcóllar en suelos, cultivos y aguas de la finca Quema (Villamanrique de la Condesa y Aznalcázar, Sevilla). Diciembre 1998. (No publicado).

Control y seguimiento de los posibles efectos contaminantes en suelos de la finca Quema (Aznalcázar, Sevilla), tras las labores de limpieza de lodos. Julio 1999. (No publicado).

2. J. E. Martín et al.; NIM-B 161/163 (2000) 825-829.
3. P. Arambarri, F. Cabrera, C. Toca. 1984. Estudio de la contaminación del río Guadamar y su zona de influencia (Marismas del Guadalquivir y Coto de Doñana) por residuos de industrias mineras y agrícolas. Ed. CSIC. Madrid. España.
4. G.R. Almodóvar et al.; Mineralium Deposita. 33 (1998) 111- 136.
5. A. Alastuey et al.; The science of total environment 242 (1999) 41-55.
6. M. Simón et al.; Sci Total Environ 242 (1999) 105-115.
7. F. Cabrera et al.; The science of total environment 242 (1999) 117-129.
8. M. Simón et al.; Edafología 5 (1999) 153-161.
9. M. Simón et al.; The science of total environment 279 (2001) 63-74.
10. J. E. Martín et al.; NIM-B 188 (2002) 102-105.
11. M. A. Taggart et al.; Science of the total environment 323 (2004) 137-152.
12. Consejería de Medioambiente, Junta de Andalucía. Los criterios y estándares para declara un suelo contaminado en Andalucía y la metodología y técnicas de toma de muestra y análisis para su investigación. (Enero 1999) www.juntadeandalucia.es

PARTE IV: Conclusiones finales

Conclusiones finales

Las técnicas IBA destacan por su versatilidad en los materiales que consienten investigar. Cualquier objeto sólido inorgánico, es analizable sin operar grandes cambios sobre el mismo (disolución, extracción química, digestión u otros procedimientos analíticos de preparación de muestra).

Esta tesis recoge estudios realizados sobre diferentes materiales de interés histórico-artístico y ambiental, mediante técnicas de haces de iones acelerados incluyéndose cerámica, sedimentos, minerales, esmaltes, metal y pintura sobre papel.

A través de la caracterización de estos materiales con las técnicas PIXE, RBS o IL, ha sido posible responder a las diversas problemáticas que se han presentado en los diferentes casos tratados. Puntualmente, los análisis IBA han sido complementados con otras técnicas como XRF o SEM/EDS.

Se ha mostrado la gran utilidad de la técnica PIXE en estudios de manufacturas en cerámica, pudiendo ubicar un gran número de piezas en distintos grupos de acuerdo con la afinidad de sus composiciones químicas. La rapidez en este tipo de análisis y su carácter multielemental, hacen de la técnica PIXE una opción idónea para trabajar con un volumen de muestras considerable, sobretodo cuando se persigue analizar un conjunto de elementos amplio. La aplicación de análisis estadísticos multivariantes resulta imprescindible para el establecimiento de relaciones entre datos en matrices grandes, tal y como se ha visto en el caso de las urnas zapotecas.

La aplicación de la técnica PIXE permite también establecer el periodo de fabricación de un objeto, de acuerdo con el registro y uso del tipo de materiales que lo componen a lo largo del tiempo. De esta manera, existiendo información acerca del empleo de esmaltes a lo largo de la historia, ha sido posible situar en un contexto temporal el objeto metálico esmaltado analizado en esta tesis. La técnica

RBS, complementa el estudio de metales en este caso, aportando información acerca de las condiciones de degradación de los mismos.

En la línea de lo anterior, y sin llegar a obtener una datación relativa de tipo indirecto, ambas técnicas pueden contribuir a la identificación de materiales modernos presentes en obras de arte que se piensan antiguas, indicando la presencia de zonas de restauración o la falsificación de la obra. Con este espíritu se ha realizado el análisis del Códice Grolier; tanto de su sustrato de preparación de pintura como de los propios pigmentos, no detectándose ningún material sintético de uso moderno en su composición, que revele que se trata de una falsificación.

Las técnicas PIXE o RBS no han sido de utilidad para la determinación del pigmento “azul maya”, que proporcionaría el respaldo científico necesario para confirmar la autenticidad del documento. En este sentido, sería muy deseable la aplicación de otras técnicas que permitieran la detección del colorante índigo así como la caracterización de arcillas.

El potencial de aplicación de la técnica PIXE se ve en cierta manera disminuido al no consentir el análisis de compuestos orgánicos; los rayos-X provenientes de elementos cuyo número atómico es menor al del sodio, no pueden ser detectados. Otro problema resulta del solapamiento que puede tener lugar entre las señales correspondientes a los rayos-X emitidos en el espectro PIXE, que junto con su no tan elevada sensibilidad para la detección de algunos elementos, ha motivado el que en el estudio de los sedimentos contaminados por el desastre de Aznalcóllar no se hayan cuantificado la misma cantidad de elementos que con el uso conjunto de otras técnicas.

A pesar de ello, como primera técnica diagnóstico en caso de desastres como el mencionado, PIXE puede resultar de utilidad, por la rapidez de su aplicación respecto al volumen de datos que genera.

El estudio de suelos es extensible al de yacimientos de interés arqueológico, donde resultan un buen complemento al análisis de los artefactos encontrados en el mismo, ya que ayudan a discriminar cuándo determinados elementos han sido absorbidos del medio por los objetos con el paso del tiempo, de cuando esos elementos forman parte del objeto original. El estudio del ambiente, proporciona también información acerca del tipo de degradación que han sufrido los artefactos.

La aplicación más novedosa de esta tesis, es la relacionada con la caracterización de gemas. Para ello se ha hecho uso de la Ionoluminiscencia; una técnica que no se suele aplicar al estudio de minerales naturales sino de materiales sintéticos conocidos.

Con esta técnica, ha sido posible diferenciar minerales de interés gemológico, de cristales sintéticos y vidrios que les sirven de imitación, así como de otros minerales de aspecto semejante, a través del estudio de sus emisiones de luz, debidas a la presencia de defectos intrínsecos e impurezas en sus redes.

Se aporta así, una nueva herramienta dentro de las técnicas IBA que contribuye a la identificación no sólo de minerales de interés gemológico, sino también de minerales comunes, tal y como se ha visto por ejemplo en los carbonatos, presentes en numerosos artefactos de interés histórico-artístico.

A la vista de los resultados obtenidos, cabe destacar el gran potencial de las técnicas IBA en el campo arqueométrico. Se trata de técnicas de fácil y rápida aplicación, que permiten el análisis a presión atmosférica y resultan no-destructivas o no-invasivas en el mejor de los casos, aportando una gran cantidad de información en lo relativo a la caracterización de materiales.

PARTE V: Apéndices

1. Apéndice Urnas Zapotecas

1.1. Condiciones de medida y set-up en el Acelerador Pelletron.

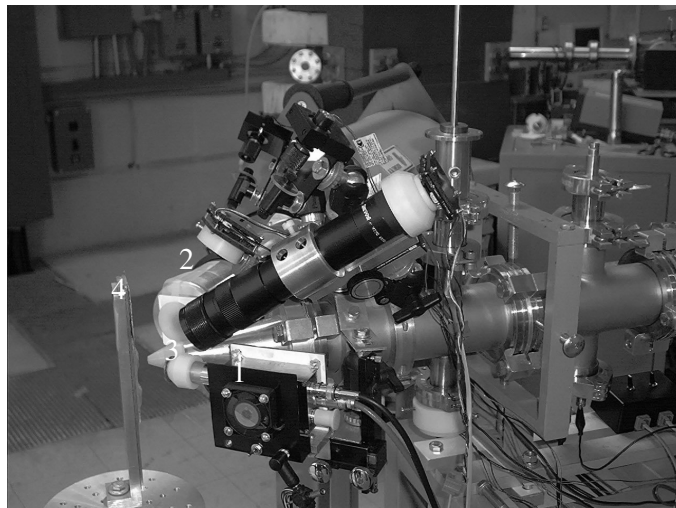
1.1.a. Condiciones de medida

Fuente iones	SNICS		
Haz externo	Partícula incidente:	Protones	
	Energía (en vacío):	3,3 MeV	
	Diámetro haz:	1mm	
	Intensidad corriente:	10-20 nA sobre muestra	
Detectores	Si(Peltier)	Flujo de He:	0,85 l. Standard/min.
		Colimador circular:	Ta / 1,8 cm diámetro
		Ángulo respecto haz:	40°
	LEGe	Ventana:	Kapton/ 8µm espesor
		Absorbedor:	Al / 158µm espesor
		Ángulo respecto haz:	40°
Amplificación	Si(Peltier)	AmpTek:	Gruesa 3µs
		Canberra:	Gruesa 500
	LEGe		Fina 9,0
			Formac. pulso 12 µs
Tiempo medida	5 min/muestra		

1.1.b. Set-up

Las pastillas de cerámica fueron pegadas en un soporte de aluminio sobre cinta adhesiva de doble cara. El soporte de aluminio se situó a 1 cm aprox. frente a la salida del haz. La radiación-X emitida por la muestra fue recogida por los correspondientes detectores; Si(Peltier) para la radiación-X de baja energía y

LEGe para la de alta energía, dispuestos cada uno a 40° respecto la dirección del haz.



1. Si(Peltier)
2. LEGe
3. Haz
4. Soporte muestra

Figura 1. Set-up haz externo en el que se destacan detectores de rayos-X.

1.2. Resultados PIXE.

Valores de las concentraciones PIXE en % w-w. (En la página siguiente)

Tabla de concentraciones de elementos en porcentaje en peso ($\pm 10\%$)

	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Ga	As	Br	Rb	Sr	Y	Zr	Pb
m1	1,02	13,0	28,9	0,000	1,646	4,77	0,412	0,036	1,86	0,003	0,006	0,010	0,002	0,001	0,001	0,005	0,124	0,000	0,000	0,004
m2	1,17	13,9	24,1	0,000	1,445	7,32	0,530	0,101	5,00	0,004	0,027	0,020	0,003	0,001	0,004	0,002	0,163	0,000	0,000	0,204
m3	1,27	14,6	28,2	0,000	1,733	2,53	0,612	0,041	2,25	0,003	0,006	0,007	0,004	0,001	0,001	0,003	0,152	0,000	0,015	0,006
m4	1,22	14,4	28,3	0,000	1,782	2,97	0,743	0,040	1,78	0,002	0,005	0,007	0,003	0,000	0,000	0,004	0,147	0,000	0,019	0,005
m5	1,48	13,8	26,6	0,000	2,016	4,65	0,793	0,071	2,93	0,004	0,007	0,010	0,004	0,000	0,001	0,006	0,153	0,000	0,043	0,010
m6	1,22	14,8	28,1	0,000	1,775	3,03	0,551	0,038	1,67	0,002	0,003	0,006	0,003	0,000	0,001	0,003	0,127	0,000	0,004	0,011
m7	1,03	13,9	28,5	0,000	1,901	3,52	0,621	0,034	1,79	0,003	0,005	0,007	0,003	0,000	0,001	0,004	0,140	0,000	0,067	0,004
m8	1,08	14,8	27,9	0,000	1,629	3,38	0,627	0,033	1,90	0,002	0,007	0,007	0,004	0,000	0,001	0,003	0,150	0,000	0,008	0,003
m9	1,16	14,6	27,7	0,000	1,833	3,37	0,437	0,038	2,37	0,004	0,006	0,008	0,004	0,000	0,001	0,004	0,170	0,000	0,016	0,020
m10	1,20	18,2	20,6	0,000	2,470	5,60	1,537	0,097	4,26	0,007	0,007	0,021	0,005	0,000	0,000	0,005	0,187	0,000	0,004	0,018
m11	1,14	19,3	21,4	0,000	2,133	4,69	0,320	0,166	4,13	0,005	0,011	0,026	0,005	0,000	0,002	0,006	0,239	0,000	0,020	0,030
m12	1,10	19,1	21,7	0,000	2,124	4,49	0,318	0,168	4,10	0,005	0,011	0,027	0,005	0,000	0,002	0,006	0,254	0,000	0,020	0,031
m13	1,46	14,0	28,7	0,000	1,841	2,52	0,455	0,065	2,04	0,003	0,008	0,007	0,003	0,000	0,000	0,002	0,155	0,000	0,042	0,005
m14	0,25	32,0	16,6	0,000	0,664	1,06	0,151	0,012	0,60	0,001	0,002	0,002	0,001	0,000	0,000	0,001	0,050	0,000	0,005	0,007
m15	1,09	14,0	27,1	0,000	1,903	5,08	0,590	0,042	2,16	0,003	0,006	0,010	0,004	0,000	0,000	0,003	0,184	0,000	0,023	0,032
m16	1,05	13,3	29,9	0,000	1,600	2,76	0,523	0,030	1,66	0,003	0,005	0,006	0,003	0,000	0,000	0,003	0,113	0,000	0,003	0,013
m17	1,20	14,1	29,1	0,000	1,882	2,04	0,867	0,022	1,63	0,003	0,004	0,006	0,003	0,000	0,000	0,003	0,119	0,000	0,035	0,003
m18	1,33	14,6	27,3	0,000	1,726	4,03	0,580	0,071	2,09	0,002	0,006	0,007	0,004	0,000	0,000	0,003	0,105	0,000	0,002	0,016
m19	1,16	14,3	28,3	0,000	2,438	2,78	0,509	0,078	1,85	0,003	0,006	0,006	0,004	0,000	0,000	0,004	0,157	0,000	0,022	0,004
m20	1,03	13,0	28,4	0,000	1,745	4,53	0,567	0,046	2,47	0,002	0,007	0,014	0,003	0,000	0,000	0,007	0,170	0,000	0,006	0,016
m21	1,29	15,2	27,8	0,000	1,860	2,05	0,639	0,045	2,47	0,000	0,007	0,008	0,004	0,000	0,001	0,004	0,166	0,000	0,005	0,006
m22	1,12	14,9	28,1	0,000	1,888	2,64	0,496	0,075	2,07	0,000	0,006	0,012	0,004	0,000	0,002	0,003	0,178	0,000	0,003	0,005
m23	0,97	13,9	27,7	0,000	2,216	4,26	0,732	0,087	1,92	0,000	0,005	0,009	0,003	0,000	0,003	0,005	0,133	0,000	0,025	0,003
m24	1,16	13,7	28,3	0,000	1,958	3,53	0,382	0,038	2,56	0,004	0,009	0,008	0,003	0,000	0,000	0,000	0,133	0,000	0,003	0,033
m25	1,03	14,3	28,7	0,000	1,846	2,44	0,462	0,039	2,24	0,000	0,006	0,009	0,004	0,000	0,000	0,002	0,185	0,000	0,004	0,012
m26	0,38	27,9	19,7	0,000	0,845	1,60	0,196	0,023	0,56	0,001	0,002	0,004	0,001	0,000	0,000	0,001	0,059	0,000	0,000	0,004
m27	1,32	14,2	28,2	0,000	1,993	3,06	0,564	0,037	1,97	0,003	0,008	0,007	0,004	0,000	0,000	0,003	0,153	0,000	0,047	0,015
m28	1,30	13,8	26,0	0,356	1,627	4,92	0,611	0,046	4,22	0,004	0,013	0,019	0,003	0,000	0,002	0,003	0,110	0,000	0,023	0,010

	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Ga	As	Br	Rb	Sr	Y	Zr	Pb
m29	0,83	13,5	25,4	0,064	1,40	7,20	0,521	0,037	4,26	0,005	0,010	0,009	0,003	0,006	0,000	0,002	0,165	0,000	0,005	0,001
m30	1,04	14,9	27,4	0,000	1,43	2,86	0,663	0,030	3,23	0,005	0,007	0,005	0,002	0,000	0,000	0,002	0,119	0,000	0,008	0,003
m31	1,02	14,6	26,9	0,000	1,80	4,39	0,623	0,035	2,63	0,003	0,006	0,007	0,003	0,001	0,000	0,003	0,115	0,003	0,007	0,004
m32	0,96	14,0	28,1	0,000	1,44	3,36	0,392	0,125	3,21	0,000	0,007	0,005	0,001	0,001	0,000	0,107	0,000	0,004	0,000	0,016
m33	0,94	13,5	27,2	0,000	1,78	4,27	0,305	0,143	4,15	0,000	0,012	0,009	0,002	0,000	0,000	0,002	0,158	0,000	0,000	0,011
m34	1,24	14,1	25,6	0,000	1,61	6,75	0,997	0,085	2,38	0,000	0,009	0,006	0,002	0,000	0,002	0,002	0,115	0,003	0,035	0,019
m35	1,03	12,9	27,2	0,468	1,26	2,74	0,374	0,112	6,59	0,007	0,015	0,007	0,003	0,002	0,000	0,004	0,124	0,000	0,015	0,001
m36	0,37	13,9	26,2	0,587	1,54	4,51	0,382	0,142	5,29	0,003	0,013	0,009	0,003	0,001	0,000	0,005	0,170	0,000	0,011	0,034
m37	1,19	13,9	27,0	0,000	1,34	5,22	0,446	0,081	2,97	0,000	0,009	0,010	0,002	0,000	0,000	0,004	0,163	0,000	0,020	0,015
m38	1,26	14,3	28,3	0,000	1,89	2,39	0,429	0,048	2,77	0,002	0,008	0,006	0,002	0,003	0,000	0,003	0,153	0,000	0,000	0,014
m39	1,31	14,2	27,4	0,000	1,90	4,44	0,636	0,037	1,94	0,002	0,004	0,009	0,003	0,001	0,002	0,006	0,114	0,003	0,014	0,010
m40	1,30	14,1	28,7	0,000	1,79	2,73	0,459	0,034	2,06	0,003	0,006	0,007	0,003	0,000	0,001	0,003	0,126	0,003	0,010	0,005
m41	0,79	14,4	28,4	0,000	1,82	3,57	0,557	0,044	1,78	0,000	0,006	0,015	0,004	0,000	0,001	0,000	0,158	0,004	0,010	0,018
m42	1,07	14,4	27,1	0,000	1,57	2,31	0,636	0,063	4,81	0,005	0,015	0,009	0,004	0,000	0,001	0,001	0,191	0,000	0,018	0,006
m43	1,40	15,0	27,6	0,000	1,74	2,80	0,501	0,081	2,28	0,003	0,007	0,010	0,004	0,000	0,001	0,003	0,167	0,003	0,012	0,006
m44	0,80	12,8	29,4	0,350	1,77	3,80	0,687	0,038	1,77	0,002	0,004	0,008	0,003	0,000	0,000	0,000	0,146	0,000	0,019	0,004
m45	1,19	11,3	30,1	0,000	2,27	2,26	0,636	0,040	3,67	0,007	0,007	0,015	0,003	0,002	0,000	0,007	0,061	0,000	0,056	0,003
m46	0,99	13,9	28,9	0,000	1,88	3,22	0,593	0,062	1,62	0,003	0,007	0,008	0,004	0,001	0,002	0,000	0,173	0,000	0,003	0,009
m47	1,43	12,8	25,9	0,000	1,77	4,11	1,191	0,138	5,78	0,003	0,014	0,014	0,002	0,001	0,000	0,004	0,129	0,000	0,034	0,021
m48	1,00	12,7	27,9	0,239	1,62	4,91	0,612	0,089	3,19	0,004	0,007	0,015	0,004	0,001	0,000	0,010	0,144	0,000	0,070	0,008
m49	1,04	14,0	28,2	0,000	1,63	3,18	0,389	0,148	2,87	0,004	0,009	0,009	0,005	0,001	0,000	0,005	0,183	0,000	0,000	0,017
m50	0,84	14,3	29,1	0,000	2,02	2,62	0,582	0,060	1,49	0,002	0,004	0,007	0,004	0,000	0,001	0,003	0,175	0,000	0,000	0,002
m51	1,14	14,2	28,5	0,000	1,63	2,76	0,689	0,046	2,28	0,003	0,005	0,006	0,003	0,000	0,001	0,002	0,128	0,000	0,000	0,000
m52	1,15	14,3	28,8	0,000	1,78	3,04	0,440	0,035	1,71	0,004	0,006	0,006	0,003	0,000	0,000	0,003	0,004	0,000	0,005	0,015
m53	1,22	14,5	28,7	0,000	1,93	2,30	0,525	0,016	1,93	0,002	0,009	0,007	0,003	0,000	0,001	0,003	0,110	0,000	0,041	0,043
m54	0,92	15,0	28,2	0,000	1,63	2,58	0,307	0,051	2,49	0,000	0,009	0,009	0,004	0,000	0,000	0,002	0,152	0,000	0,000	0,005

1.3. Factor Analysis.

Valores de los tres factores extraídos para las muestras cerámicas, obtenidos mediante el programa STATISTICA. (En la página siguiente)

	Factor 1	Factor 2	Factor 3
M1	0,561	0,750	0,236
M2	0,498	0,769	0,235
M3	0,598	0,744	0,261
M4	0,598	0,760	0,210
M5	0,584	0,773	0,217
M6	0,797	0,335	0,472
M7	0,789	0,361	0,458
M8	0,797	0,343	0,465
M9	0,820	0,344	0,432
M10	0,836	0,338	0,392
M11	0,800	0,363	0,440
M12	0,802	0,362	0,435
M13	0,432	0,375	0,808
M14	0,401	0,308	0,842
M15	0,443	0,373	0,800
M16	0,442	0,339	0,811
M17	0,430	0,365	0,813
M18	0,444	0,346	0,794
M19	0,436	0,373	0,808
M20	0,441	0,367	0,791
M21	0,828	0,242	0,399
M22	0,795	0,241	0,449
M23	0,767	0,275	0,480
M24	0,166	0,783	0,429
M25	0,462	0,247	0,772
M26	0,356	0,356	0,789
M27	0,436	0,377	0,806
M28	0,766	0,362	0,499
M29	0,713	0,584	0,284
M30	0,229	0,772	0,564
M31	0,265	0,712	0,522
M32	0,179	0,693	0,354
M33	0,419	0,310	0,736
M34	0,766	0,249	0,372
M35	0,263	0,718	0,612
M36	0,247	0,747	0,580
M37	0,462	0,281	0,771
M38	0,232	0,738	0,590
M39	0,568	0,740	0,231
M30	0,566	0,761	0,174
M41	0,758	0,227	0,219
M42	0,781	0,302	0,323
M43	0,809	0,322	0,360
M44	0,373	0,376	0,709
M45	0,660	0,694	0,229
M46	0,526	0,728	0,200
M47	0,257	0,767	0,569
M48	0,213	0,801	0,546
M49	0,193	0,804	0,524
M50	0,520	0,772	0,244
M51	0,745	0,345	0,345
M52	0,807	0,301	0,433
M53	0,801	0,347	0,428
M54	0,411	0,291	0,744
Expl.Var	18,315	15,213	15,854
Prp.Totl	0,339	0,282	0,294

2. Apéndice objeto metálico esmaltado

2.1. Fotografías en el estereoscopio de las muestras

Muestra n°1

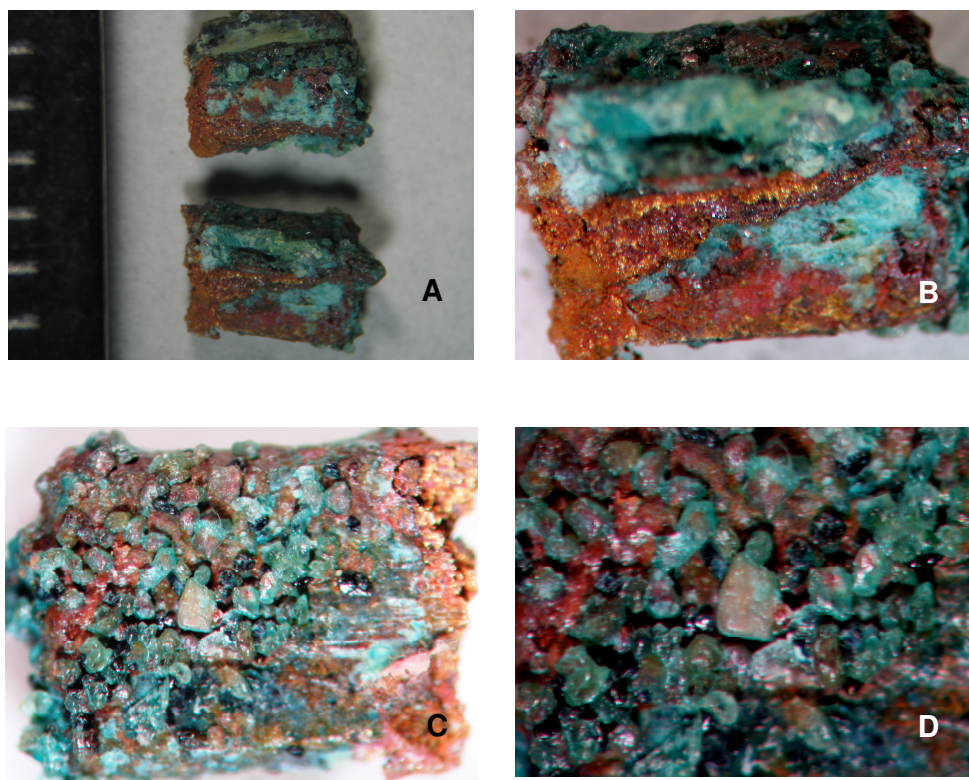


Figura 1. Muestra #01 fotografía estereoscopio. A) vistas anteriores 16x B) vista anterior fragmento inferior 40x C) vista posterior fragmento inferior 40X D) vista posterior fragmento inferior 66x.

Muestra n°2

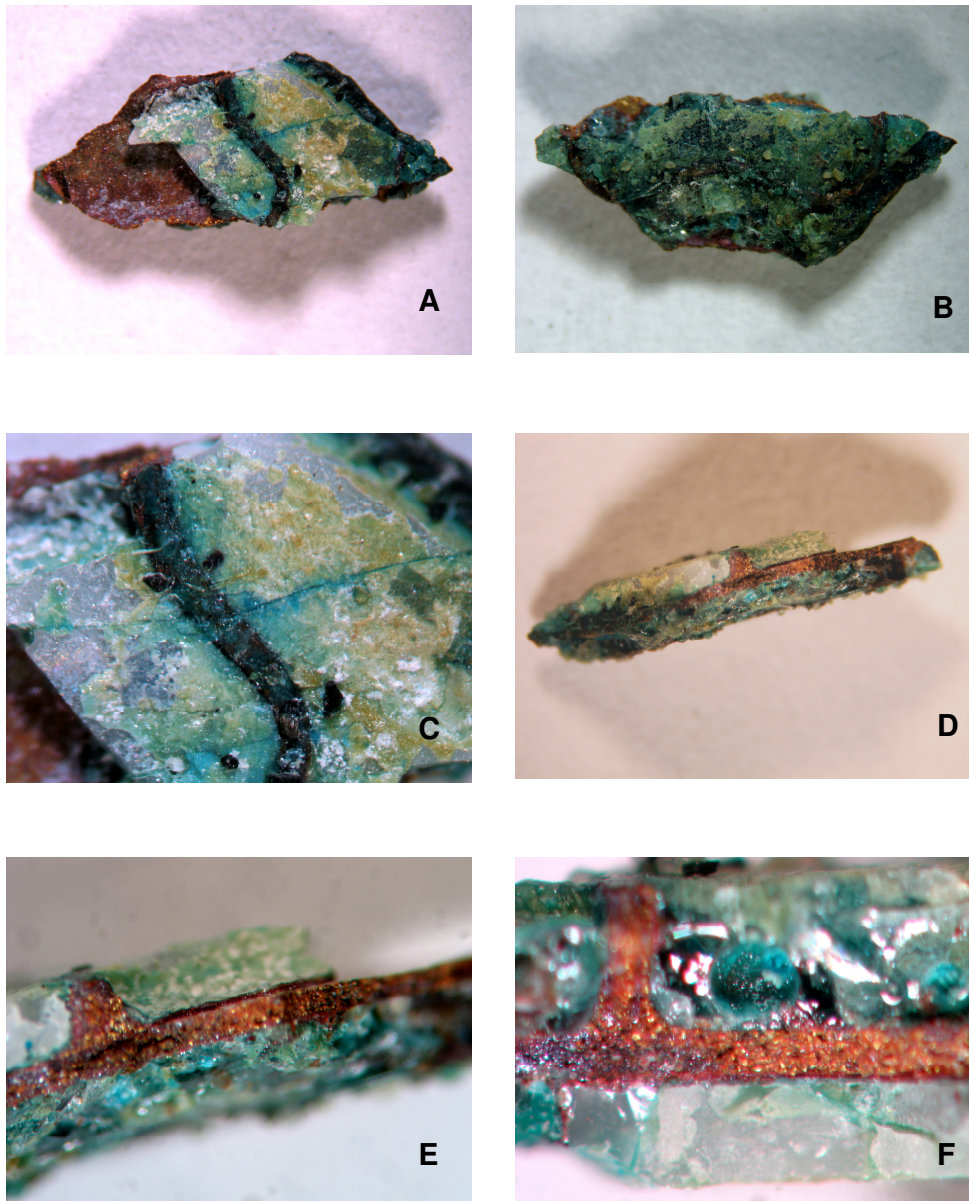


Figura 2. Muestra #02 fotografía estereoscopio. A) vista anterior 16x B) vista posterior 16x C) acercamiento vista anterior 40x D) vista lateral (cara anterior arriba, en el centro metal, cara posterior abajo) 16x E) acercamiento vista lateral (cara anterior arriba, en el centro metal y posterior abajo) 40x F) acercamiento vista lateral (cara posterior arriba, en el centro metal y anterior abajo) 66x.

Muestra n°3

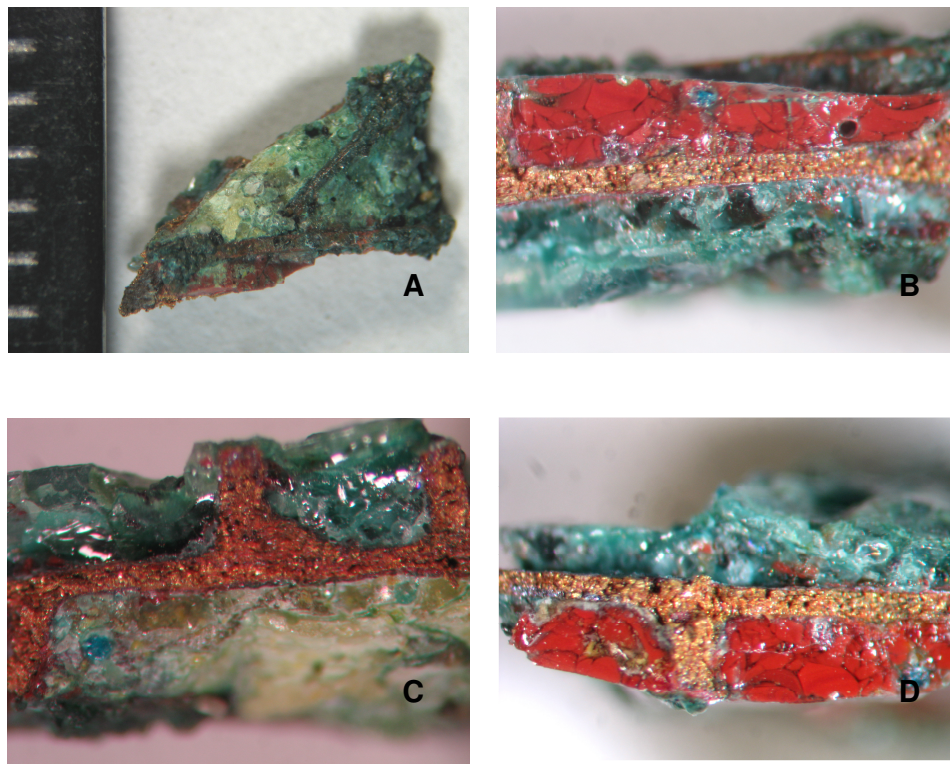


Figura 3. Muestra #03 fotografía estereoscopio. A) vista anterior 16x B) acercamiento vista lateral 40x C) acercamiento vista lateral 66x D) acercamiento vista lateral 40x

Muestra nº4

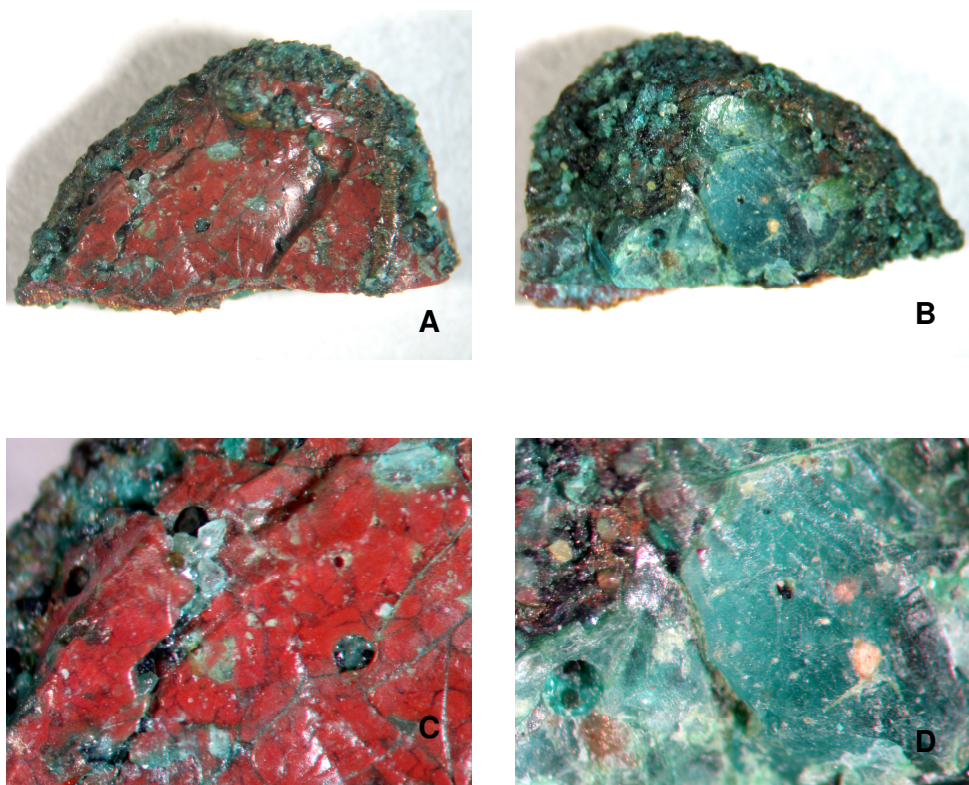


Figura 4. Muestra #04 fotografía estereoscopio. A) vista anterior 16x B) vista posterior 16x C) acercamiento vista anterior 40x D) acercamiento vista posterior 40x

2.2. Condiciones de medida y set-up.

2.2.a. Condiciones de medida

i. Medidas PIXE y RBS

Fuente iones	SNICS		
Haz	Partícula incidente:	Protones	
<i>externo</i>	Energía (en vacío):	3,3 MeV	
	Diámetro haz:	1mm	
	Intensidad corriente:	3-5 nA sobre muestra	
Detectores	Si(Peltier)	Flujo de He:	0,85 l. Standard/min.
		Colimador circular:	Ta/ 0,5 cm diámetro
		Ángulo respecto haz:	40°
	LEGe	Ventana:	Kapton / 8µm espesor
		Absorbedor:	Al / 130µm espesor
		Ángulo respecto haz:	40°
	RBS(Ortec R series, Si)	Ángulo respecto haz	45°
Amplificación	Si(Peltier)	AmpTek:	Gruesa 3µs
	LEGe	Canberra:	Gruesa 500
			Fina 9,0
			Formación pulso 12 µs
Tiempo medida	5 min/muestra		

ii. Medidas XRF

Fuente	Tubo r-X Molibdeno	
	Ángulo incidencia haz	45 °
Detector	CZT Amptek	
	Ángulo respecto al haz:	90°

iii. Medidas SEM/EDS

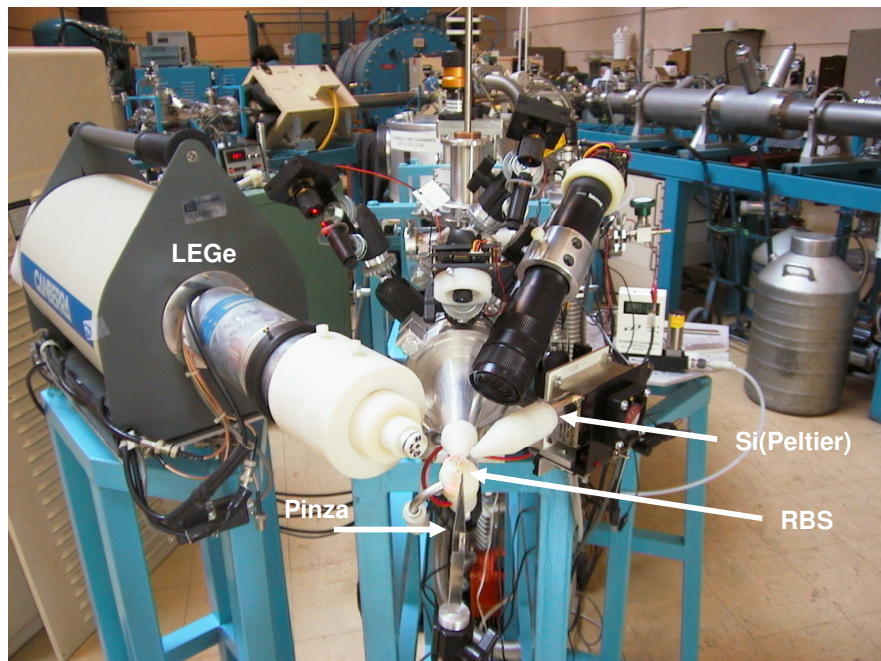
Modelo	JEOL-JSM-5600LV	JEOL-JSM-6460LV
Voltaje de aceleración	30 kV	20 kV
Presión de trabajo	20 Pa	20 Pa

2.2.b. Set-up

i. Medidas PIXE y RBS

El objeto fue sujeto con pinzas acolchadas a un 1 cm aprox. frente a la salida del haz. La radiación-X emitida por la muestra fue recogida por los correspondientes detectores; Si(Peltier) para la radiación-X de baja energía y LEGe para la de alta energía, dispuestos cada uno a 40° respecto la dirección del haz. Las partículas retrodispersadas fueron recogidas por el detector de RBS a 45° respecto la dirección del haz.

Figura 5. Set-up haz externo en el que se destaca detector de partículas retrodispersadas.



2.3. Resultados SEM/EDS

i. Muestra n°1

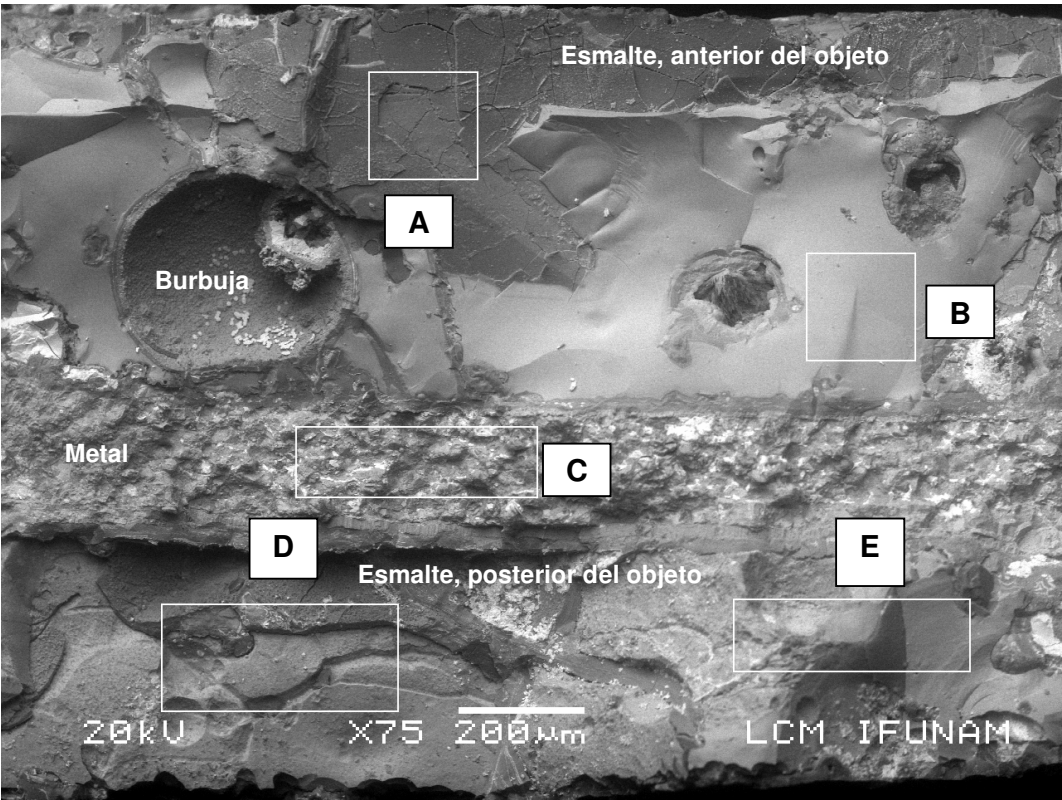


Figura 6. Imagen SEM del perfil de la muestra n°1. (SEM JEOL JSM-5600LV IFUNAM)

	Mg	Al	Si	P	Cl	K	Ca	Fe	Cu	Zn	Pb
A	---	1,2	30,21	---	2,81	1,83	3,43	2,35	11,39	7,5	39,04
B	---	1	19,67	---	---	19	3,89	1,15	8,6	6,21	40,47
C	---	0,11	2,02	---	8,29	0,96	0,33	0,26	27,05	10,87	50,11
D	0,68	0,06	11,5	0,13	1,49	4,27	3,94	0,68	20,92	19,27	37,64
E	---	---	15,45	---	---	8,54	6,85	---	9,53	4,85	54,79

Tabla 1. Análisis EDS de las áreas señaladas en la imagen (Fig. 6). Concentraciones elementales % w-w. (SEM JEOL JSM-5600LV IFUNAM).

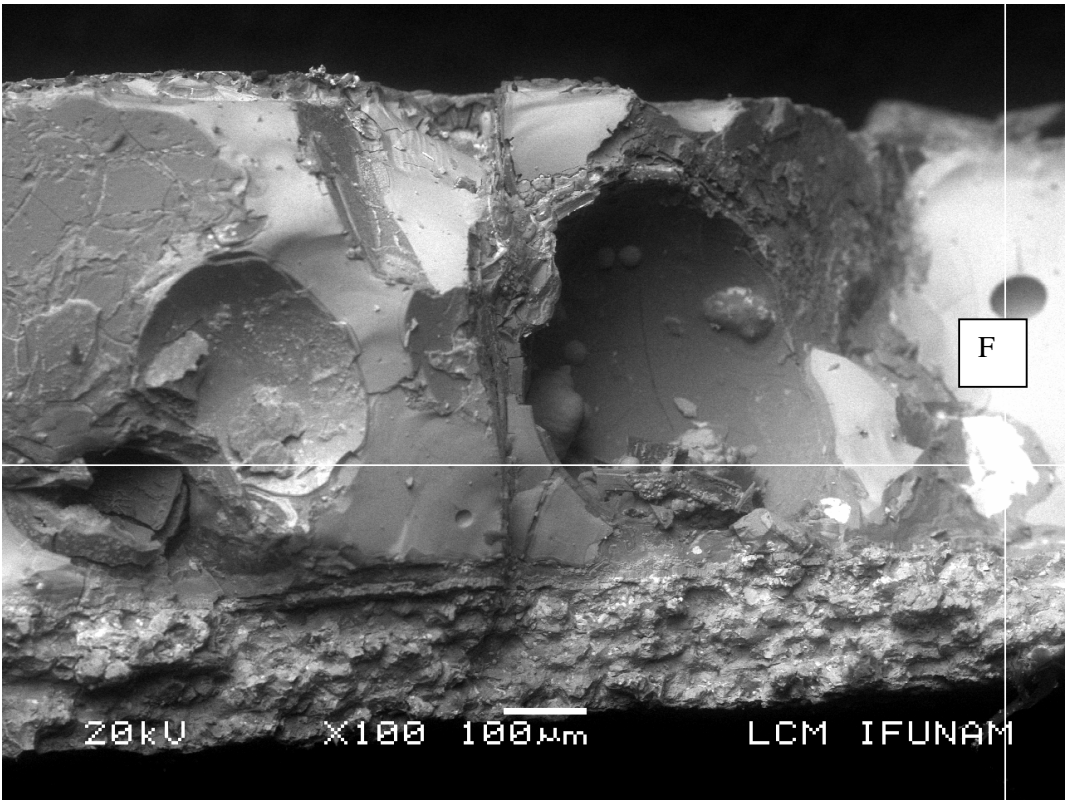


Figura 7. Imagen SEM del perfil de la muestra nº1, esmalte anterior cerca de la zona de análisis “E”. (SEM JEOL JSM-5600LV IFUNAM)

	Si	Cl	K	Cu	Zn	Pb
F	3,69	13,96	2,55	16,3	6,21	57,3

Tabla 3. Análisis EDS del punto en la imagen (figura 22). Concentraciones elementales % w-w.

	C	O	Mg	Al	Si	S	Cl	Fe	Cu	Zn	Sn	Pb
Zona clara												
clara	8,17	10,73	---	---	0,28	---	1,55	---	52,86	21,39	---	5,02
Zona oscura												
oscura	9,55	31,96	0,4	0,6	6,34	0,93	4,09	1,4	10,91	33,16	0,66	---

Figura 8. Imagen SEM del metal en la muestra nº1 y análisis EDS. Concentraciones elementales % w-w. (SEM JEOL JSM-6460LV INAH). Esta figura aparece en el texto como figura 10.A)

ii. Muestra n°3

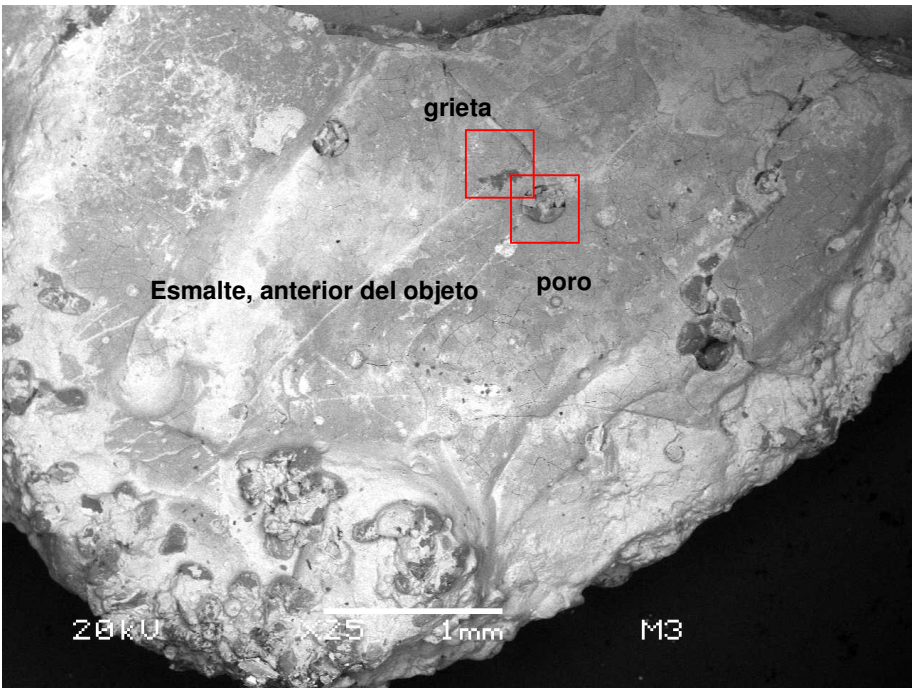
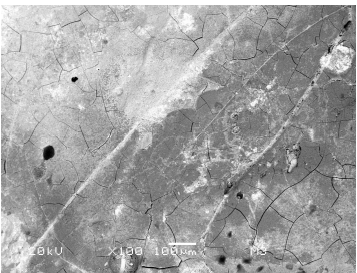


Figura 9. Vista SEM general de la muestra n°3. (SEM JEOL JSM-6460LV INAH). Las áreas marcadas en rojo corresponden con zonas analizadas.



	O	Mg	Al	Si	P	Cl	K	Ca	Fe	Cu	Zn	Pb
% w-w	41,5	0,9	1,7	12,3	1,1	7,2	0,28	0,77	1,0	21,5	3,05	8,8

Figura 10. Vista SEM acercamientos de la muestra n°3. (SEM JEOL JSM-6460LV INAH). Concentraciones elementales en el esmalte % w-w medidas en la imagen x1500. (SEM JEOL JSM-6460LV INAH).

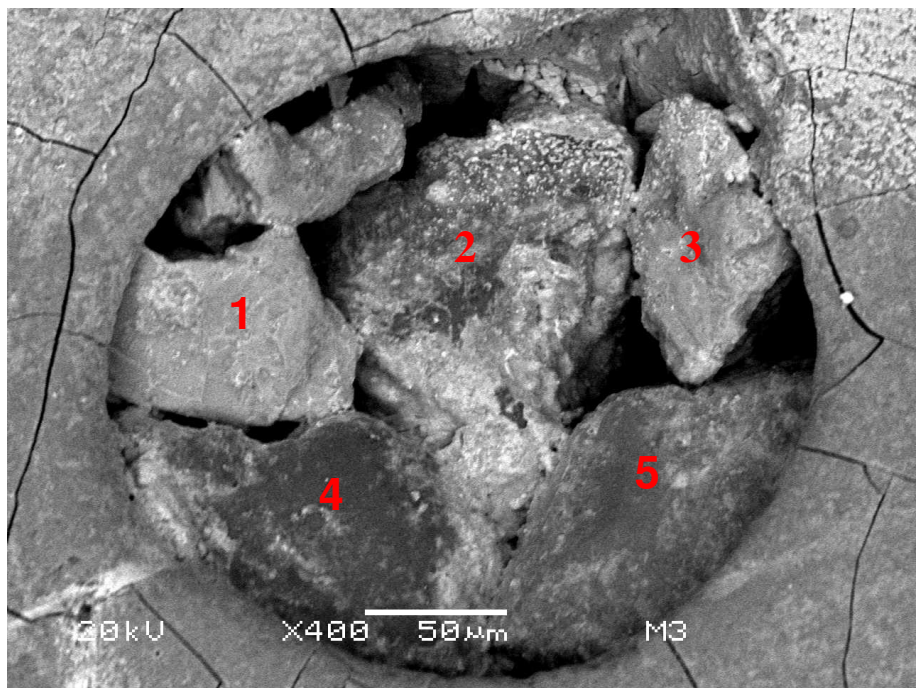
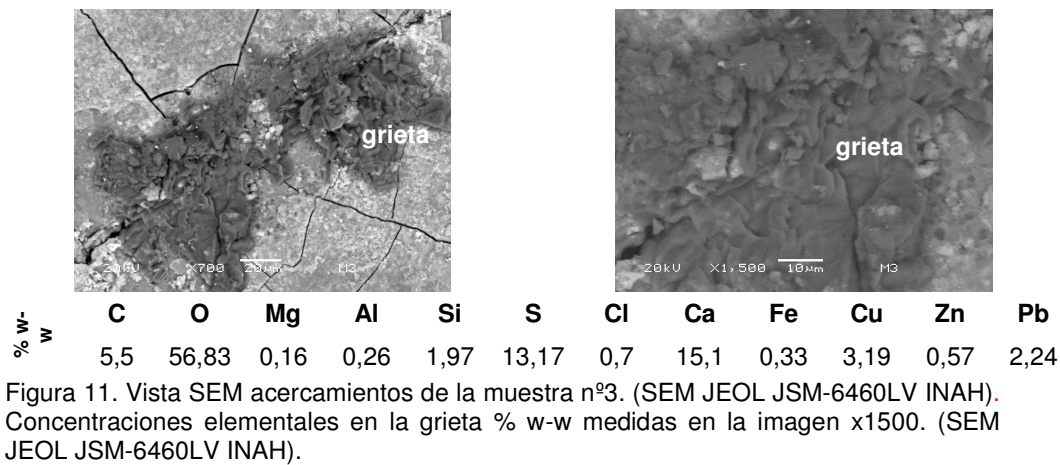


Figura 12. Imagen SEM, del poro en el esmalte, muestra nº3. (SEM JEOL JSM-6460LV INAH)

% w-w	CRISTAL 1	CRISTAL 2	CRISTAL 3	CRISTAL 4	CRISTAL 5
C	4,47	---	---	3,35	5,54
O	30,34	27,16	49,85	47,62	51,3
Na	---	---	0,51	4,03	---
Mg	0,84	1,23	0,46	---	9,5
Al	0,92	2,47	0,44	10,64	0,71
Si	5,24	10,56	2,24	23,46	17,13
P	0,57	0,94	0,22	---	0,21
Cl	2,61	2,9	0,73	0,54	1,14
K	---	0,28	0,09	---	---
Ca	0,5	1,83	0,16	4,8	0,27
Ti	17,12	1,04	19,72	---	0,15
Mn	1,11	---	1,03	---	---
Fe	16,71	2,04	18,73	0,47	7,34
Cu	14,13	38,22	3,76	2,9	4,37
Zn	2,46	6,72	0,96	0,73	0,88
Pb	2,97	4,61	1,09	1,46	1,46

Tabla 4. Análisis EDS de los puntos en la imagen (figura 11) para los materiales localizados en el poro. Concentraciones elementales % w-w.

iii. Muestra nº4

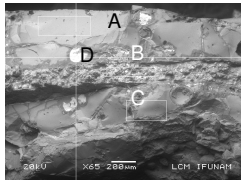
	Mg	Al	Si	Cl	K	Ca	Ti	Cr	Fe	Cu	Zn	Pb	
	A	0,13	1,63	19,1	1,71	23,21	7,05	0,31	---	2,23	5,8	4,08	34,76
	B	---	0,32	3,15	2,11	0,95	0,36	---	---	0,45	46,22	32,65	13,79
	C	---	0,84	18,57	---	19,05	3,67	---	---	1,45	11,24	6,06	39,12
	D	---	---	1,67	8,96	1,36	0,48	---	8,14	0,34	13,59	2,87	62,38

Figura 13. Análisis EDS de las áreas señaladas en la imagen. Concentraciones elementales % w-w. (SEM JEOL JSM-5600LV IFUNAM). (Esta figura aparece en el texto como figura 10.C)

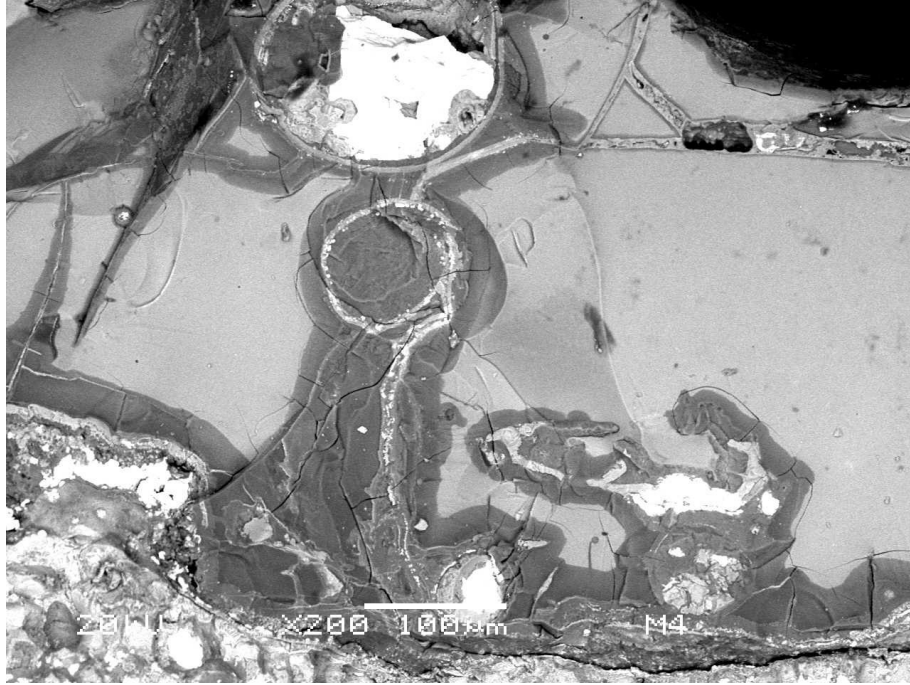


Figura 14. Vista SEM del esmalte superior de la muestra º4. (SEM JEOL JSM-6460LV INAH)

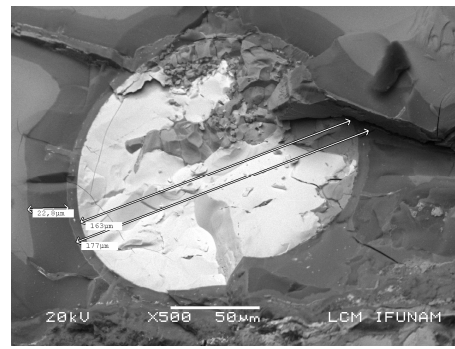
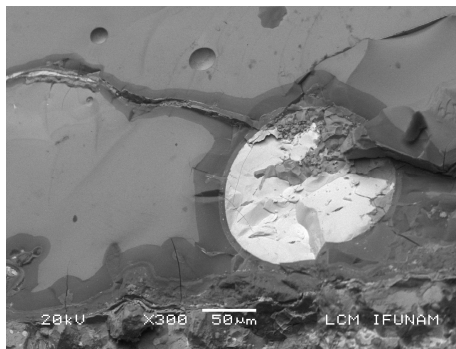


Figura 15. Vista SEM de los detalles del agregado claro (punto D) de la muestra nº4. (SEM JEOL JSM-5600LV IFUNAM)

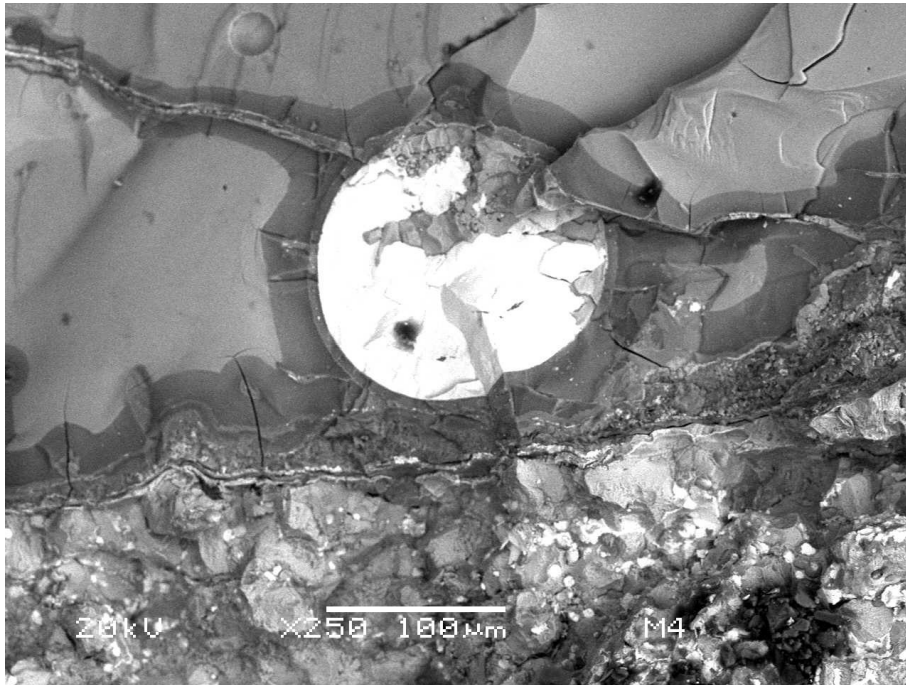


Figura 16. Vista SEM del agregado claro de la muestra nº4. Imagen sobre la que se ha realizado un mapeo. (SEM JEOL JSM-6460LV INAH)

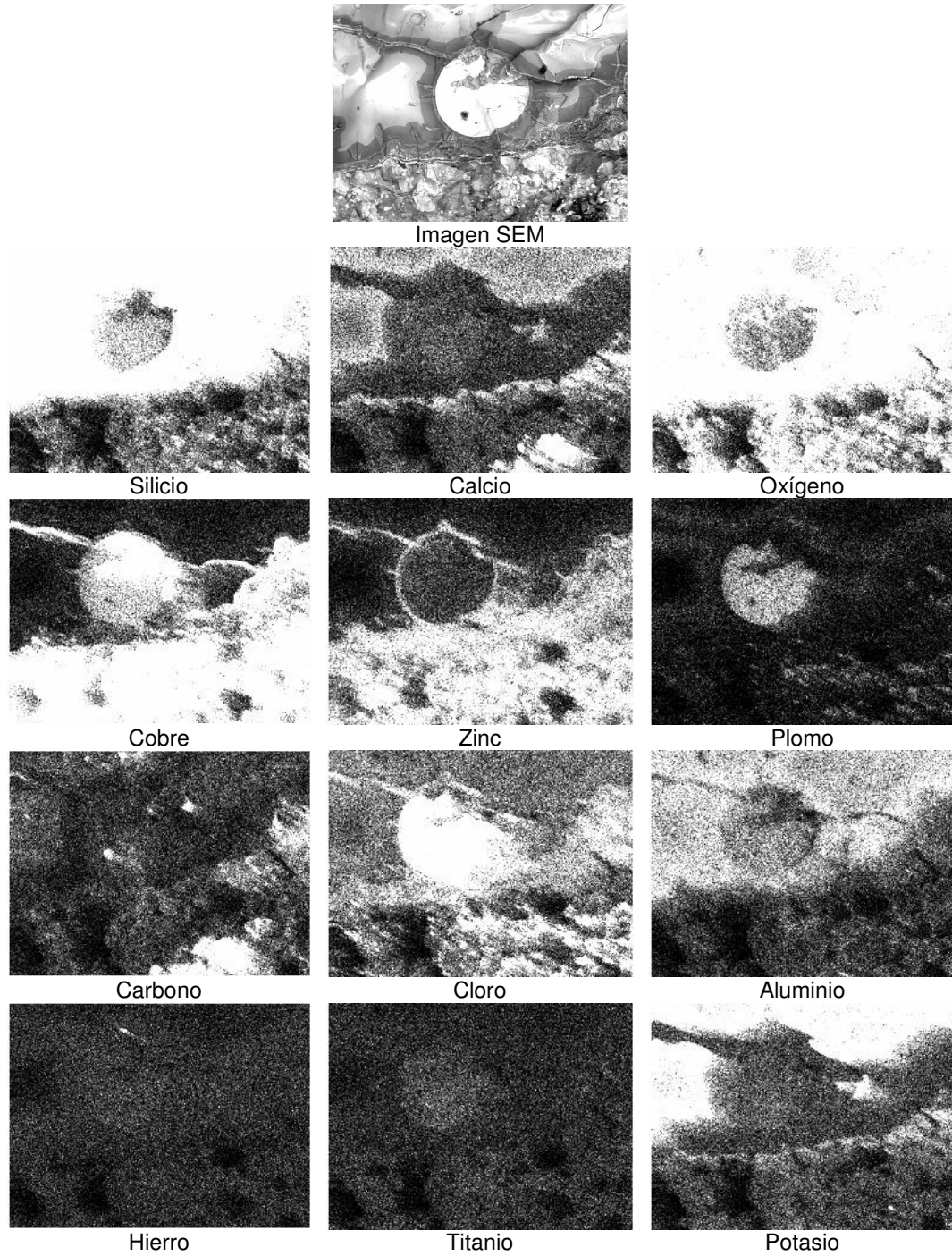


Figura 17. Mapeo SEM alto vacío del agregado claro en la muestra nº4. (SEM JEOL JSM-6460LV INAH)

2.4. Resultados XRF

2.4.a. Puntos de medida XRF

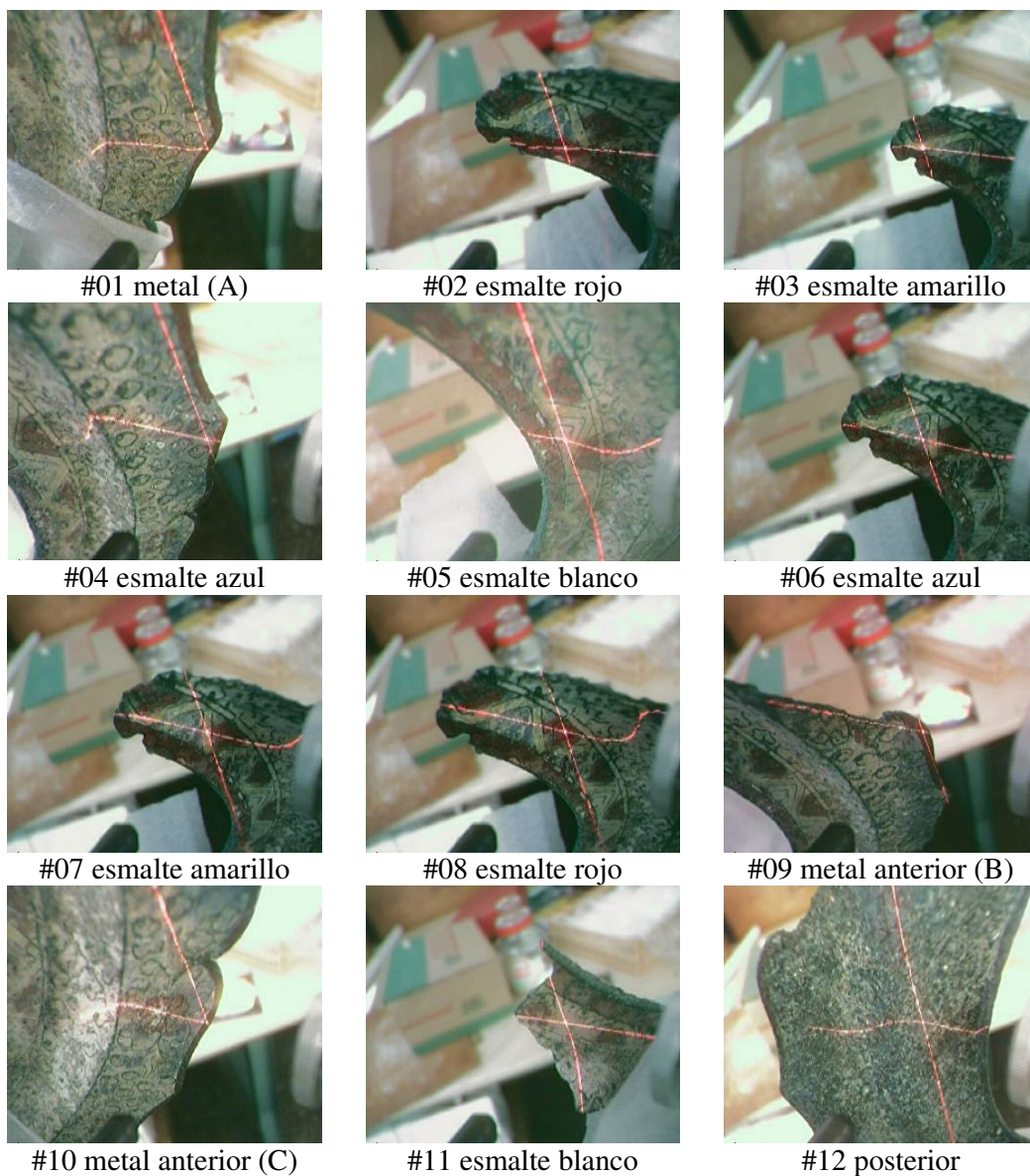


Figura 18. Puntos de medida sobre el objeto cloisonné en XRF.

2.4.b. Áreas normalizadas obtenidas para XRF

	Fe	Cu	Zn	Sn	Pb
#01 (A)	0,95	84,67	4,74	---	9,65
#02	0,76	76,5	3,78	0,08	18,9
#03	0,73	21,9	1,16	1,52	74,7
#04	1,38	15,8	1,10	0,22	81,5
#05	4,07	15,0	1,74	0,37	78,9
#06	1,09	26,9	0,88	1,47	69,6
#07	1,34	8,10	1,24	0,20	89,1
#08	2,12	19,0	1,37	---	77,6
#09 (B)	1,59	9,63	1,65	0,19	86,9
#10 (C)	0,90	12,0	1,43	1,10	84,5
#11	3,36	12,8	1,58	0,57	81,7
#12	1,07	88,0	0,74	---	10,2

Tabla 5. Áreas normalizadas en % para los elementos encontrados en los puntos de medida con XRF portátil.

2.4.c. Concentraciones obtenidas para XRF

Las medidas XRF fueron realizadas antes de haber obtenido los resultados PIXE y RBS. Dado que únicamente se empleó como referencia el latón SRM 1107 de la NIST, sólo ha sido posible cuantificar los metales ya que una referencia metálica como es la SRM 1107 no representa adecuadamente la matriz de un esmalte.

	Fe	Cu	Zn	Sn	Pb
#A	0,0691	50,45	40,46	---	9,014
#B	0,1143	5,657	13,86	0,3182	80,05
#C	0,0656	7,156	12,21	1,815	78,75

Tabla 6. Concentraciones elementales XRF en % w-w.

2.5. Resultados RBS.

No.	Descripción punto	[M]/[O]
#002	metal	2,36
#003	metal	2,12
#004	metal	1,18
#005	esmalte posterior	1,26
#006	esmalte posterior	1,20
#007	esmalte rojo	1,18
#011	esmalte rojo	1,18
#008	esmalte azul	1,53
#012	esmalte azul	1,65
#009	esmalte amarillo	1,16
#010	esmalte blanco	1,12
#013	esmalte blanco	1,47

Tabla 7. Relación de concentraciones Metal [M] – Oxígeno [O] a partir de las alturas en los espectros RBS, en los puntos de medida.

2.6. Resultados PIXE antes de la limpieza.

		Mg	Al	Si	P	Cl	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Cu	Zn	Pb	O
#002	metal	---	---	0,0611	0,101	1,82	---	0,044	---	---	0,275	51,3	1,21	6,11	39,0
#003	metal	---	---	0,0792	0,167	1,96	---	0,048	---	---	0,396	48,6	2,07	6,23	40,5
#004	metal	---	---	0,1124	0,216	1,25	---	0,066	---	---	0,335	50,8	3,43	3,13	40,7
#005	esmalte posterior	---	0,221	4,171	---	1,51	0,656	0,152	0,067	0,037	1,479	10,6	0,994	45,3	34,9
#006	esmalte posterior	---	0,301	5,2186	---	1,21	0,678	0,141	0,060	0,043	1,399	5,44	0,467	46,6	38,4
#007	e rojo	---	0,296	5,3309	---	0,570	1,798	0,175	0,117	0,099	2,517	8,16	1,12	32,3	47,5
#008	e azul	---	0,124	5,779	---	0,591	0,269	0,204	---	0,228	1,318	4,36	1,14	49,0	37,0
#009	esmalte amarillo	---	0,082	4,7183	---	0,598	1,845	0,142	---	---	0,354	2,82	0,502	57,9	31,0
#010	e blanco	0,050	---	3,4344	---	1,145	0,852	0,206	0,042	0,323	1,865	8,65	0,841	54,31	28,3
#011	e rojo	---	0,543	4,9641	---	0,511	2,021	0,155	0,143	0,064	2,342	7,49	1,11	32,7	48,0
#012	e azul	---	0,077	5,9316	---	0,659	1,814	0,228	---	0,341	1,179	4,08	0,74	50,5	34,5
#013	e blanco	0,057	0,060	1,7054	---	0,365	0,265	0,098	---	0,027	0,817	2,12	0,099	33,1	61,3

Tabla 8. Concentraciones elementales PIXE en % w-w (± 10 %)

2.7. Resultados PIXE después de la limpieza.

		Mg	Al	Si	K	Cl	Ca	Ti	Mn	Fe	Cu	Zn	Sn	Sr	Pb	O
#006	esmalte rojo	---	---	3,386	1,284	---	0,821	0,275	---	0,930	8,888	6,863	---	---	28,17	49,38
#007	esmalte rojo	---	0,284	5,086	2,188	---	1,472	0,100	---	1,855	11,45	9,074	1,292	---	35,57	32,31
#008	esmalte rojo	---	0,166	4,732	1,442	---	1,420	0,114	---	1,281	9,825	9,464	1,408	---	37,14	33,01
#009	esmalte rojo	---	0,221	5,470	1,721	---	0,170	0,100	---	1,508	7,300	9,435	1,305	---	40,15	32,62
#010	esmalte rojo	---	3,985	4,989	2,096	---	1,704	0,161	---	1,499	9,072	9,979	1,248	---	35,92	32,93
#011	esmalte amarillo	---	---	2,526	0,836	---	0,499	---	---	0,235	2,713	2,045	7,278	---	45,58	38,29
#012	esmalte amarillo	---	---	3,139	1,105	---	0,691	---	---	0,190	3,261	3,373	7,609	---	42,74	37,89
#013	esmalte amarillo	---	---	2,969	0,565	---	0,878	---	---	0,205	3,071	3,583	6,825	---	44,02	37,88
#014	esmalte amarillo	---	---	4,359	1,584	---	0,654	---	0,047	0,124	2,483	1,241	7,641	---	43,66	38,20
#015	esmalte azul	---	---	4,766	2,232	---	1,323	---	0,060	0,573	3,779	5,163	---	---	45,19	36,89
#016	esmalte azul	---	---	4,318	2,039	---	1,194	---	---	0,613	3,741	4,934	0,510	---	43,18	39,48
#017	esmalte azul	---	---	4,575	1,857	---	1,480	---	0,060	0,549	3,910	5,033	---	---	43,28	39,25
#018	esmalte azul	---	---	4,715	2,351	---	1,180	---	---	0,642	3,095	4,373	---	---	41,65	41,99
#019	esmalte blanco	---	---	4,855	1,272	---	1,625	---	---	0,159	3,254	4,132	---	---	44,42	40,29
#020	esmalte blanco	---	---	4,828	1,141	---	1,700	---	---	0,120	2,200	4,828	---	---	47,96	37,18
#021	esmalte blanco	2,249	---	7,815	0,242	---	2,992	---	---	0,123	1,640	4,810	---	0,738	41,05	38,35
#022	metal anterior	---	---	0,169	---	1,195	0,292	0,285	---	0,140	49,41	5,114	---	---	2,557	40,84
#023	metal anterior	---	---	0,489	---	1,773	0,824	0,336	---	0,259	59,78	10,81	---	---	9,493	16,24
#024	metal anterior	---	---	0,435	---	0,702	0,495	0,329	---	0,182	45,00	16,19	---	---	2,725	33,95
#025	esm. posterior	---	---	---	6,778	---	2,773	---	---	0,382	6,012	3,652	---	---	28,69	40,51
#026	esm. posterior	---	---	12,78	5,785	0,990	0,285	---	---	0,295	3,962	2,408	---	---	21,24	52,25
#027	esm. posterior	---	---	---	8,415	---	3,967	---	---	0,481	2,710	1,507	---	---	23,20	43,72

Tabla 9. Concentraciones elementales PIXE tras la limpieza y estabilización del objeto. Medidas en %w-w ($\pm 10\%$).

Nota 1: En algunos casos se han realizado medidas sobre los mismos puntos que se tomaron antes de la limpieza para el análisis PIXE/RBS. La equivalencia es la siguiente:

Antes (no limpio)	Después (limpio)
#002 m. anterior	#022 m. anterior
#003 m. anterior	#023 m. anterior
#004 m. anterior	#024 m. anterior
#007 esm. rojo	#006 esm. rojo
#008 esm. azul	#015 esm. azul
#012 esm. azul	#017 esm. azul
#010 esm. blanco	#011 esm. amarillo

Como se puede observar, un punto que se pensaba de esmalte blanco, resultó ser amarillo.

Nota 2: Visto que la parte posterior del objeto no es metálica, se ha descontinuado el uso de “metal posterior” como referencia a medidas realizadas en la parte posterior del objeto, siendo sustituida por “esmalte posterior”.

3. Apéndice Código Grolier

3.1. Condiciones de medida y set-up en el Acelerador Pelletron

3.1.a. Condiciones de medida para PIXE y RBS

Fuente iones	SNICS		
Haz <i>externo</i>	Partícula incidente:	Protones	
	Energía (en vacío):	3 MeV	
	Diámetro haz:	1mm	
	Intensidad corriente:	1 nA sobre muestra	
Detectores	Si(Peltier)	Flujo de He:	0,85 l. Standard/min.
		Colimador circular:	Ta / 140µm diámetro
		Ángulo haz: respecto	40°
	LEGe	Ventana:	Kapton / 8µm espesor
		Absorbedor:	Al / 63µm espesor
		Ángulo haz: respecto	40°
Amplificación	RBS(Ortec R series, Si)		Ángulo haz respecto 45°
	Si(Peltier)	AmpTek:	Gruesa 3µs
	LEGe	Canberra:	Gruesa 500
			Fina 9,0
			Formación pulso 12 µs
Tiempo medida	3 min/muestra		

3.1.b. Set-up

El código fue colocado sobre un atril de PVC y fueron cubiertas con láminas de este material para evitar su caída. Las medidas no tuvieron lugar como resulta habitual en la técnica PIXE. La muestra no se dispuso normal a la dirección de incidencia del haz de partículas (90°), sino a 120° .

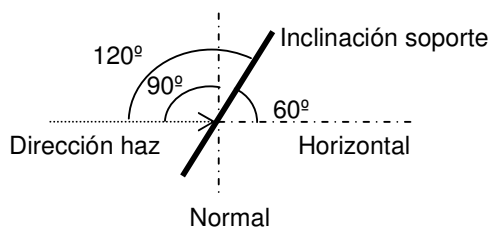


Figura 1. Disposición de la muestra respecto al haz

La radiación-X emitida por la muestra fue recogida por los correspondientes detectores; Si(Peltier) para la radiación-X de baja energía y LEGe para la de alta energía, dispuestos cada uno a 40° respecto la dirección del haz. El detector de partículas RBS se colocó a 45° de la dirección del haz incidente.

3.2. Resultados PIXE

Pag.	punto	Mg	Al	Si	S	Cl	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Cu	Sr	O
p.11	prep. oscura		0,158	0,492	16,26		1,664	51,03			0,327	0,077	1,188	28,80
p.11	línea negra	0,239	0,112	0,544	13,07		1,170	50,19			0,621	0,066	1,363	32,62
p.11	línea negra	0,127	0,236	0,536	14,88		1,001	47,65			0,350	0,065	1,397	33,76
p.11	color rojo	0,087	0,920	1,799	5,239	0,069	0,879	27,36	0,147	0,104	26,02	0,053	0,978	36,34
p.11	color rojo	0,112	0,906	2,169	3,095	0,036	0,784	21,79	0,179	0,140	36,54	0,040	0,661	33,55
p.11	color verde-azul	0,318	0,380	2,025	11,59	0,061	0,650	47,17			0,982	0,070	1,317	35,44
p.11	color verde-azul	0,458	0,305	1,528	12,21		0,738	49,22			0,884	0,081	1,375	33,21
p.11	prep.	0,013	0,021	0,041	1,719		0,069	55,04			0,053	0,007	0,147	42,89
p.11	prep. clara			0,358	15,77		0,394	49,27			0,296	0,072	1,326	32,52
p.11	línea negra		0,264	0,431	16,92		0,769	50,75			0,640	0,060	1,314	28,86
p.11	color rojo		1,388	2,085	4,211	0,033	0,639	25,39	0,198		30,40	0,033	0,818	34,80
p.11	preparación		0,240	0,425	16,87		0,373	50,61			0,983	0,079	1,651	28,78
p.11	color rojo		1,059	2,884	2,111		0,453	16,59	0,225		42,35	0,038	0,598	3,69
p.2	línea negra		0,357	0,714	14,84		0,714	53,36			0,671	0,067	1,440	27,84
p.2	dibujo previo		0,710	1,507	35,22		1,186	12,07			1,242	0,172	3,229	44,66
p.2	dibujo previo		0,271	0,448	16,74		0,389	51,70			0,275	0,068	1,551	28,56
p.2	color negro			0,459	14,57		0,576	48,64			0,396	0,102	2,492	32,76
p.2	prep. oscura		0,259	0,524	15,35		0,655	53,65			0,591	0,069	1,342	27,56
p.2	prep. oscura		0,306	0,405	15,42		0,818	50,59			1,366	0,093	1,669	29,34
p.2	línea roja color pardo (trenzado)	0,172	0,543	1,153	3,620		0,667	26,89		0,129	35,0	0,048	1,195	30,61
p.1	línea roja	0,320	0,378	1,480	10,33		4,009	43,45			1,204	0,097	1,352	37,39
p.1	línea roja		0,984	1,321	5,357		0,536	28,52	0,084	0,085	21,389	0,049	0,934	40,74
p.1	línea rosa		0,307	0,424	13,30		1,649	47,05			4,033	0,085	1,273	31,87
p.1	color negro	0,325	0,250	0,591	13,33		1,024	49,32			0,666	0,082	1,138	33,27
p.1	color rojo		0,617	1,653	0,590		0,578	7,020	0,113	0,123	35,62	0,015	0,280	53,40
p.1	prep. clara		0,316	0,777	26,90		0,733	27,56			0,475	0,181	2,774	40,29
p.8	color rojo		0,364	1,005	0,527		0,206	7,135	0,106	0,146	47,47	0,060	0,793	42,19
p.8	dibujo previo		0,257	0,693	15,05		0,424	50,29			0,744	0,116	1,676	30,76
p.8	color rojo		0,493	0,759	3,700		0,213	16,81	0,072	0,033	8,530	0,038	0,514	68,84
p.8	prep. oscura		0,140	0,341	14,18		0,651	50,66			1,448	0,204	1,675	30,70
p.8	dibujo previo		0,183	0,561	17,73		0,646	61,72			0,440	0,223	2,127	16,37
p.8	prep. clara		0,174	0,385	15,27		0,419	49,61			0,521	0,200	1,926	31,50
p.8	dibujo previo	0,276	0,321	0,785	10,28	0,072	4,231	43,40			0,921	0,162	1,499	38,05
p.8	dibujo previo			0,524	15,16		0,365	51,44			1,346	0,472	4,287	26,40
p.8	prep. Clara		0,314	0,460	15,20		0,369	46,48			0,633	0,143	1,901	34,49
p.9	prep. Clara			1,937	8,304		3,688	41,08			3,646	1,214	7,732	32,40
p.9	prep. oscura			0,685	12,65		0,980	46,79			0,356	0,201	1,506	36,83
p.6	color rojo	0,270	0,474	0,724	6,687		0,295	25,91			7,332	0,134	1,086	57,09
p.6	línea roja		0,573	0,876	7,066		0,314	28,45	0,106	0,070	19,637	0,143	1,054	41,71
p.6	línea negra		0,300	0,483	15,22		0,636	48,33			0,495	0,209	1,377	32,95
p.6	línea negra		0,233	0,477	15,01		0,493	48,07			0,211	0,170	1,293	34,05
p.6	dibujo previo		1,121	1,708	5,239		0,398	27,89	0,146	0,080	21,72	0,095	0,755	40,85
p.6	color rojo		1,204	1,826	5,022		0,438	28,13	0,152	0,080	22,10	0,100	0,773	40,18
p.6	línea roja	0,457	0,413	1,052	9,138		4,969	41,21			1,366	0,174	1,100	40,13
p.6	línea roja	0,095	0,094	0,379	20,70	0,026	0,380	10,34	0,074		0,250	0,047	0,272	67,34
p.6	prep. oscura	0,328	0,226	0,722	8,229		1,698	45,56			0,213	0,237	1,716	41,07
p.6	prep. clara		0,322	0,374	15,56		0,297	47,49			0,140	0,205	1,699	33,92
p.5	prep. clara		0,221	0,422	15,34		0,336	46,90			0,319	0,211	1,454	34,80
p.5	prep. Oscura		0,234	0,386	14,95		0,595	47,88			0,211	0,205	1,618	33,92
p.5	prep. oscura			0,425	12,36		0,997	47,47			0,561	0,237	1,959	35,99
p.5	fibra	0,420	0,181	0,853	0,583	0,411	3,540	29,41			3,497	0,281	1,194	59,63

 Tabla 1. Resultados PIXE. Concentraciones elementales en % w-w ($\pm 10\%$)

4. Apéndice Minerales y Gemas

4.1. Condiciones de medida y set-up en el Acelerador Pelletron.

4.1.a. Condiciones de medida

i. PIXE en haz externo

Fuente iones	SNICS			
Haz <i>Externo</i>	Partícula incidente:	Protones		
	Energía (en vacío):	1,9 MeV		
	Diámetro haz:	1 mm		
	Intensidad corriente:	1,5-3 µA sobre muestra		
Detectores	Si(Peltier)	Flujo de He:	0,85 l. Standard/min.	
		Colimador circular:	Ta / 1,8 cm diámetro	
		Ángulo respecto haz:	40º	
	LEGe	Ventana:	Kapton / 8µm espesor	
		Absorbedor:	Al / 130µm espesor	
		Ángulo respecto haz:	40º	
Amplificación	Si(Peltier)	AmpTek:	Gruesa 3µs	
	LEGe	Canberra:	Gruesa 500	
				Fina 9,0
				Formación pulso 12 µs
Tiempo medida	3 min/muestra			

ii. IL en cámara de vacío

Fuente iones	SNICS		
Haz <i>cámara de vacío</i>	Partícula incidente:	Protones	
	Energía (en vacío):	1,9 MeV	
	Diámetro haz:	0,5 mm	
	Intensidad corriente:	variable [†]	
Detectores	Espectrómetro	Fibra óptica interna	1mm diámetro
			45° respecto haz
			+ lente UV74 O.O.
		Fibra óptica externa	600µm diámetro
Tiempo medida	3 seg./muestra en media		

4.1.b. Set-up de medida en IL (cámara de vacío)

Las muestras fueron recubiertas de papel de Al y pegadas en un soporte de Al situado a 11cm de la salida del haz y giradas en un ángulo de 45° respecto a la dirección de éste. La luz fue recogida a través de una lente 74UV de Ocean Optics conectada a una fibra óptica de 1mm de diámetro en el interior de la cámara hasta un atravesador de vacío de 600 µm de diámetro. De allí, otra fibra óptica en el exterior también de 600 µm de diámetro, condujo la luz hasta el espectrómetro USB2000 Ocean Optics directamente conectado a un ordenador portátil donde fueron adquiridos los espectros.

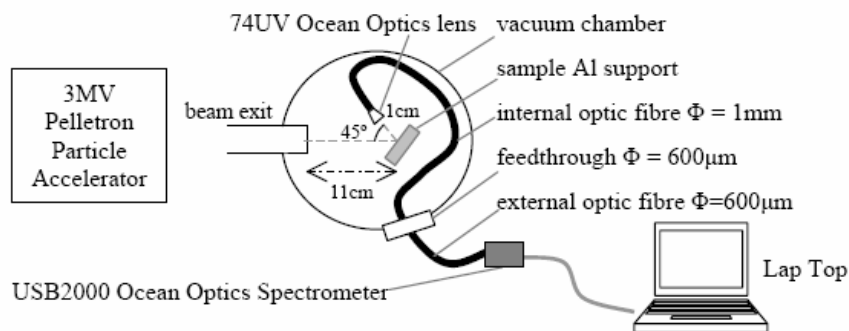


Figura 1. Esquema de set-up en cámara de análisis para IL en gemas

[†] En el rango de los micro y nano- amperios. Ver condiciones junto a cada espectro.

5. Apéndice Sedimentos Aznalcóllar

5.1. Condiciones de medida y set-up en el Acelerador Pelletron.

5.1.a. Condiciones de medida PIXE en haz externo

Fuente iones	SNICS		
Haz	Partícula incidente:	Protones	
	Energía (en vacío):	3,3 MeV	
	Diámetro haz:	1mm	
	Intensidad corriente:	10-20 nA	sobre muestra
Detectores	Si(Peltier)	Flujo de He:	0,85 l. Standard/min.
		Colimador circular:	Ta / 1,8 cm diámetro
		Ángulo respecto haz:	40°
	LEGe	Ventana:	Kapton / 8µm espesor
		Absorbedor:	Al / 158µm espesor
		Ángulo respecto haz:	40°
Amplificación	Si(Peltier)	AmpTek:	Gruesa 3µs
	LEGe	Canberra:	Gruesa 500
			Fina 9,0
			Formación pulso
			12 µs
Tiempo medida	5 min/muestra		

5.1.b. Set-up

Las pastillas de redimen lodos fueron pegadas en un soporte de aluminio sobre cinta adhesiva de doble cara. El soporte de aluminio se situó a 1 cm aprox. frente a la salida del haz. La radiación-X emitida por la muestra fue recogida por los correspondientes detectores; Si(Peltier) para la radiación-X de baja energía y LEGe para la de alta energía, dispuestos cada uno a 40° respecto la dirección del haz.

5.2. Concentraciones PIXE

Valores de las concentraciones PIXE en % w-w. (En la página siguiente)

Concentraciones PIXE de los Sedimentos de Aznalcóllar % w-w \pm 10%

		Al	Si	P	S	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Pb	As	Rb	Sr	Zr	Sn	Sb	Ba	O
#044	1GU1	5,4	9,2	2,01	15,210	0,30	1,2			0,53	33,9	0,132	0,257	0,245	2,207	0,859					0,109	0,152	28,3
#054	1GU2	9,7	32,2	0,22	0,115	1,51	3,1	1,15		0,14	3,0	0,009	0,006	0,008	0,007	0,003	0,010	0,019	0,020				48,8
#064	1GU3-g	10,4	30,8	0,19	0,028	1,53	2,3	2,17		0,15	3,9	0,017	0,006	0,003	0,006	0,003	0,012	0,019	0,038				48,5
#074	1GU3-f	10,0	31,0	0,14	0,012	1,48	2,2	1,50		0,17	5,0	0,021	0,007	0,004	0,008	0,005	0,017	0,027	0,047				48,3
#084	2GU1	26,4	9,3	0,33	0,050	2,40	6,0	3,55		0,35	8,6	0,030	0,032	0,009	0,017	0,009	0,027	0,035	0,076				42,7
#094	2GU2	10,3	31,7	0,16	0,050	1,73	1,1	2,45		0,16	3,2	0,011	0,005	0,003	0,005	0,002	0,014	0,013	0,038				49,0
#104	1CO2	8,8	26,9	0,24	0,203	1,32	11,4	1,25	0,057	0,13	4,0	0,012	0,021	0,012	0,030	0,014	0,009	0,024	0,050				45,6
#114	1CO3	9,1	28,9	0,21	0,030	1,26	6,0	3,74		0,15	3,2	0,008	0,013	0,004	0,010	0,003	0,009	0,016	0,047		0,070		47,3
#124	3CO1	3,2	10,4	2,19	16,827	0,36	2,6			0,55	32,5	0,096	0,243	0,020	2,088	0,863				0,046	0,131	0,130	27,8
#134	3CO2	13,3	29,3	0,41	0,042	1,89	1,6	1,32		0,14	3,5	0,015	0,004	0,002	0,004	0,002	0,016	0,013	0,022				48,4
#144	1QM1	5,0	10,3	2,24	16,457	0,29	2,3			0,46	30,4	0,088	0,398	0,272	2,351	0,784				0,107	0,119		28,4
#154	1QM2	11,5	27,4	0,02	0,032	1,35	8,7	0,64	0,084	0,11	3,3	0,010	0,021	0,007	0,016	0,005	0,008	0,015	0,027				46,8
#164	1QM3	9,7	30,2	0,21	0,025	1,53	7,5	0,66	0,056	0,08	2,1	0,006	0,003	0,001	0,005	0,001	0,011	0,015	0,041				47,7
#174	2QM2	11,7	31,3	0,15		1,56	1,6	1,20		0,19	3,0	0,008	0,004	0,002	0,006		0,009	0,008	0,133		0,030		49,1
#184	2QM3	13,1	30,1	0,17	0,019	1,69	0,2	1,84		0,12	3,8	0,010	0,002	0,001	0,003	0,003	0,013	0,012	0,022				49,0
#194	3QM1	3,4	10,2	2,39	17,572	0,30	1,5			0,48	32,4	0,100	0,263	0,165	2,734	1,388				0,048	0,108	0,090	27,1
#204	3QM2	11,9	28,4	0,23	0,063	1,70	5,7	0,59		0,13	3,9	0,009	0,022	0,009	0,023	0,007	0,011	0,020	0,031				47,4
#214	3QM3	11,2	26,7	0,16	0,042	1,45	8,7	0,76		0,16	4,5	0,010	0,036	0,015	0,014	0,013	0,010	0,018	0,024				46,3
#224	3QM4	10,6	26,8	0,21	0,017	1,59	9,8	1,52	0,049	0,11	2,9	0,010	0,004	0,002	0,005	0,002	0,010	0,019	0,014				46,3
#234	2CO3	8,4	32,4	0,22	0,037	1,35	4,9	1,26		0,12	2,7	0,007	0,006	0,002	0,006	0,002	0,008	0,013	0,029				48,5
#244	2CO2	9,0	29,0	0,28	0,034	1,40	11,1	0,23		0,08	2,0	0,004	0,005	0,002	0,005	0,001	0,008	0,015	0,025				46,7
#254	2CO1	1,8	8,9	2,54	18,224	0,29	1,8	2,66		0,51	33,1	0,058	0,251	0,207	2,105	0,800				0,055	0,147	0,074	26,5
#264	4QM1	3,2	11,6	2,17	16,739	0,46	2,5			0,46	30,7	0,058	0,189	0,086	2,283	0,815				0,050	0,118	0,157	28,4
#274	4QM2	10,0	28,7		0,085	1,50	8,7	0,65		0,10	3,1	0,007	0,015	0,007	0,011	0,004	0,011	0,017	0,017				47,0
#284	4QM3	9,3	29,5		0,059	1,26	9,3	0,75		0,17	2,3	0,006	0,005	0,001	0,003	0,001	0,009	0,016	0,100				47,3
#294	4QM4	10,7	27,4		0,040	1,47	9,5	0,69		0,14	3,3	0,008	0,004	0,001	0,006	0,002	0,011	0,019	0,034				46,6
#304	5QM1	9,9	28,9	0,28	0,016	1,71	8,6	0,74		0,10	2,6	0,006	0,008	0,003	0,015		0,010	0,015	0,022		0,073		47,0
#314	5QM2	10,0	26,9	0,20	0,037	1,49	10,3	1,13		0,14	3,5	0,007	0,017	0,006	0,016	0,006	0,010	0,016	0,019				46,1
#324	5QM3	10,2	29,3	0,19		1,45	8,0			0,11	3,5	0,008	0,024	0,005	0,007	0,005	0,009	0,020	0,016				47,2
#334	6QM1	3,8	10,2	2,18	17,348	0,29	1,9			0,48	32,0	0,061	0,353	0,261	2,427	0,859				0,046	0,143	0,108	27,5
#344	6QM2	9,7	28,3	0,22	0,049	1,62	10,5			0,11	3,0	0,006	0,013	0,005	0,010	0,005	0,010	0,016	0,023				46,5
#354	6QM3	10,3	28,6	0,18	0,046	1,58	9,2			0,11	3,0	0,008	0,012	0,004	0,008	0,003	0,012	0,018	0,034				46,9
#364	6QM4	10,0	29,3	0,27	0,016	0,12	8,5			0,17	2,3	2,691	0,004	0,001	0,005	0,001	0,008	0,019	0,110				46,6
#374	1TG1	5,0	14,9	1,97	13,607	0,58	3,2			0,51	25,2	0,047	0,211	0,138	1,507	0,670		0,009	0,024		0,088	0,126	32,2
#384	1TG2	11,8	27,8	0,16	0,029	1,61	5,8	1,18		0,24	4,0	0,009	0,007	0,002	0,008	0,003	0,012	0,002	0,117				47,2
#394	1TG3	11,1	29,6	0,16	0,071	1,65	3,7	1,86		0,14	3,6	0,007	0,009	0,002	0,027		0,011	0,016	0,020				48,0

5.3. Umbrales de concentración de metales pesados en suelos agrícolas propuesto de acuerdo con la normativa de la Junta de Andalucía (Enero 1999).

Concentraciones en mg/Kg	As	Cr	Cu	Ni	Pb	Sn	Zn
Nivel		pH<7	pH<7	pH>7	pH<7	pH<7	pH<7
Referencia	<20	<100	<50	<40	<50	<100	<200
Investigación Recomendable	20-30	100-250	50-150	100-300	40-80	50-100	100-250
Investigación Obligatoria	30-50	250-450	150-300	300-500	80-200	100-300	250-350
Intervención	>50	>450	>300	>500	>200	>300	>350

5.4. Contenidos máximos admisibles de metales pesados en suelos agrícolas (pH 6-7). CEE, 1986.

	Cu	Ni	Pb	Zn
Concentración en ppm	50-140	30-75	30-50	150-300

PARTE VI: Anexos



Identification of lapis-lazuli pigments in paint layers by PIGE measurements

N. Grassi ^{a,*}, A. Migliori ^a, P.A. Mandò ^a, H. Calvo del Castillo ^{a,b}

^a *Dipartimento di Fisica, Università and INFN Sezione di Firenze, Largo E. Fermi 2, 50125 Firenze, Italy*

^b *Departamento de Química Agrícola, Geología y Geoquímica, Universidad Autónoma de Madrid, Spain*

Abstract

Lapis-lazuli is a semi-precious stone used in the past to produce a blue pigment. Its main component is lazurite, $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{Na}_2\text{S}$. The possibility of using PIXE to identify this pigment in canvas and wood painting is severely limited by the strong absorption of low-energy X-rays in the protective varnish and – when, as typical, the pigment is mixed with lead white – by the overlapping of Pb M lines with S K_α . In this work we discuss the possibility of identifying lapis-lazuli by detecting sodium with PIGE.

PIXE and PIGE measurements have been performed on samples containing lapis-lazuli mixed to lead white in different percentage, covered with polymeric foils to simulate the presence of varnish. At a percentage of lapis-lazuli below 50%, Na X-rays are hardly detectable even with the thinner foil; on the contrary the characteristic γ -rays are clearly detected down to about 1%.

A first application has been successfully performed on the “Madonna dei fusi” by Leonardo da Vinci, in the framework of an extensive scientific investigation on the painting techniques used by the Renaissance genius.

© 2004 Published by Elsevier B.V.

PACS: 82.80.Ej

Keywords: PIGE; PIXE; Lapis-lazuli; Paint layers

1. Introduction

Lapis-lazuli is a blue pigment obtained from a semi-precious stone mainly composed by the mineral lazurite ($3\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{Na}_2\text{S}$), also containing small and variable amounts of calcite (CaCO_3) and pyrite (FeS_2). It has been used

since Middle Ages in different kinds of painting techniques; its cost was very high, due to its laborious mining process and to the difficult supply of the raw material, imported from Afghanistan. Therefore, it was considered a very precious pigment, and it was used especially for works of art of religious subject to emphasize their symbolic value [1]. In canvas and wood paintings it can be regularly found mixed with lead white ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$) in order to make a paler shade.

Light elements characterizing lapis-lazuli can be recognized by low energy X-rays by PIXE, which has proved to be a useful instrument to discrimi-

* Corresponding author. Tel.: +39-055-457-2722; fax: +39-055-457-2641.

E-mail address: grassi@fi.infn.it (N. Grassi).

nate different pigments [2–4]. When mixed with lead white, however, the possibility of PIXE identification of lapis-lazuli is severely limited by different factors. The presence of large quantities of lead results in a strong self-absorption of low energy X-rays within the paint layer itself; a further drastic decrease of detection sensitivity for light elements is expected in the presence of the protective varnish layer on wood and canvas paintings. The varnish is mostly made by organic materials and its thickness may vary from a few microns to few tens of microns. Its presence represents the main limit to the possibility of detecting low-energy X-rays and obviously affects especially sodium X-rays (1.041 keV). For instance, only 10 μm of an organic varnish on top of a paint layer absorb more than 97% of the X-rays from sodium.

The highest- Z element of lazurite, sulphur, less affected by absorption problems, is however hardly identified in the presence of a large amount of lead due to the overlapping of Pb M lines ($E_{M\alpha} = 2.345$ keV) with S K_{α} ($E_{K\alpha} = 2.308$ keV): in such a situation, a deconvolution of the K line of sulphur from the M lines is practically impossible.

Finally, detecting by PIXE aluminium and silicon cannot be considered a unique fingerprint for lapis-lazuli since they are found in many other pigments (added in the paint layer e.g. to modify the chromatic shade).

Therefore, we investigated the actual possibility of identifying lapis-lazuli in the above conditions using PIGE rather than PIXE, by detecting sodium 441 keV γ -rays from the (p,p' γ) reaction [5]. We performed simultaneous PIXE and PIGE measurements on properly prepared samples, containing lapis-lazuli mixed to lead white in different known percentage, in order to check the sensitivity limits for sodium in both techniques.

2. Experimental procedure and set-up

Samples were prepared in collaboration with the Opificio delle Pietre Dure (OPD, Florence). Seven different mixtures of the two pigments were spread on a wood bulk, previously covered with lead white to simulate the preparation layer of real paintings; the quantities of lapis-lazuli in

the mixtures varied between 0.5 and 50 wt% (an amount of blue pigment around 2% is enough to obtain a definitely azure shade). The paint layer thickness was about 100 μm . The presence of the protective varnish was then simulated by covering the paint layer with polymeric foils of different thickness (Upilex foils 7.5 and 15 μm thick).

Measurements have been performed at the KN3000 Van de Graaff accelerator of INFN in Florence, using a proton beam extracted into atmosphere, having 2.7 MeV energy on target. Beam current intensity (some tens of pA to 0.1 nA) and beam size (1 mm diameter) were the same (or slightly larger, as to the current intensity) as typically used in measurements on real paintings in order to avoid any risk of damage [6]. Samples were placed at about 1 cm from the beam exit window and two Si(Li) detectors have been simultaneously used to detect X-rays [7]. Gamma rays were collected by a planar HP Ge detector (23 mm thickness, 700 eV FWHM energy resolution at 122 keV) placed at about 135° to the beam direction and covering a solid angle of about 0.5 sr.

3. Results

Under the above reported “reasonable” measuring conditions the sensitivity limit for the PIXE detection of sodium, in the absence of any polymeric foil, corresponds to a lapis-lazuli quantity of about 5%. This limit drastically worsens with a covering layer, and Na X-rays can hardly be detected even in the 50% lapis-lazuli sample and with the thinner foil (7.5 μm) on top. Fig. 1 shows e.g. the two X-ray spectra referring to: (a) 5% lapis-lazuli, no Upilex foil; (b) 50% lapis-lazuli, 7.5 μm Upilex foil. For thicker foils X-rays are totally absorbed even at the highest lapis-lazuli abundances.

On the other hand, under the same measuring conditions Na γ -rays are detected in our set-up down to 1% even in the presence of the thicker Upilex foils. Fig. 2 shows the normalised yields of the 441 keV gamma ray obtained under different conditions of lapis-lazuli percentage and coating thickness. Examples of collected gamma spectra

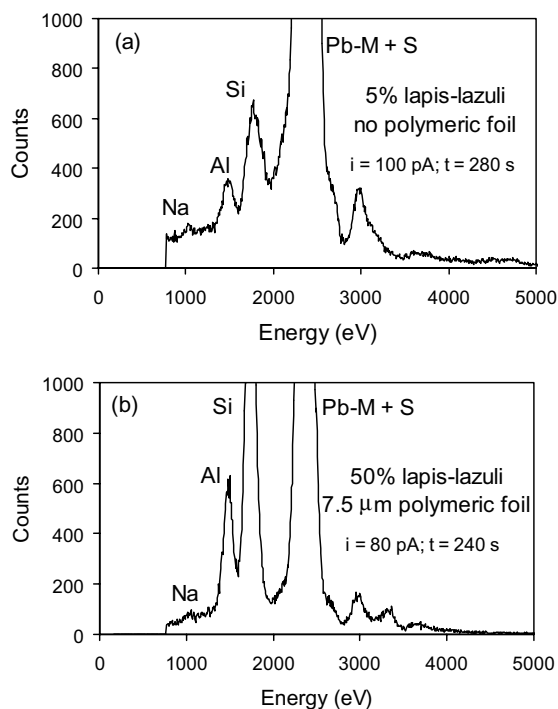


Fig. 1. X-ray spectra referring to two different samples of lapis-lazuli mixtures with lead white (see text).

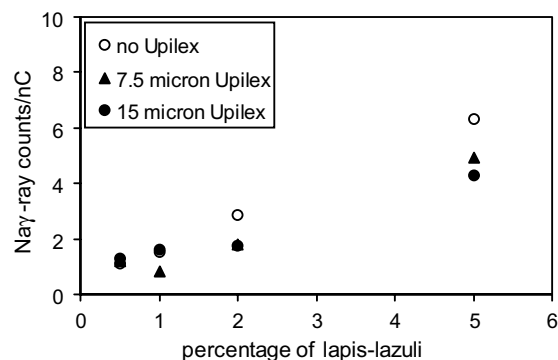


Fig. 2. 441 keV Na gamma ray yields, obtained from the various prepared samples, at different lapis-lazuli percentage and “varnish” coating thickness (see text). Uncertainties are of the order of 0.5 counts/nC.

are presented in Fig. 3, referring to: (a) 5% lapis-lazuli, 15 μm Upilex foil; (b) 50% lapis-lazuli, 15 μm Upilex foil.

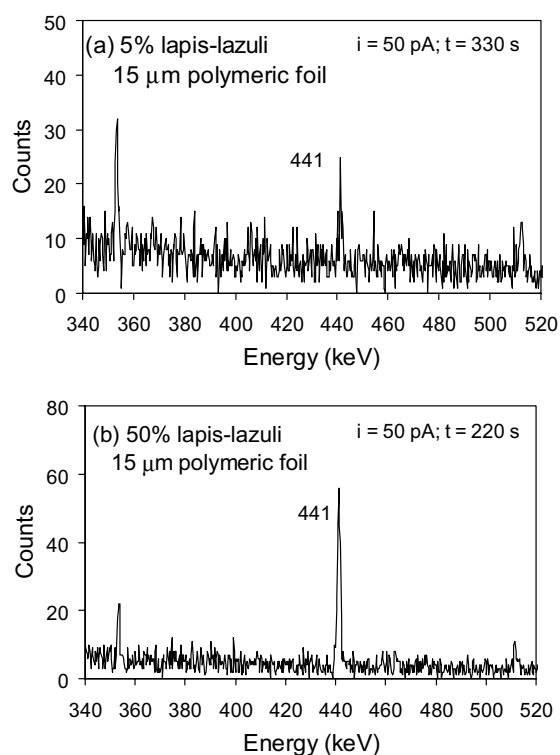


Fig. 3. Gamma spectra from two different samples of lapis-lazuli mixtures with lead-white. In both spectra the 441 keV Na gamma-ray peak is clearly detected.

4. A first application: analysis of the “Madonna dei fusi” by Leonardo

PIXE and PIGE measurements have been performed on the “Madonna dei fusi” (ex-Redford version) [8], a famous painting by Leonardo da Vinci. This masterpiece has been chosen for a pilot study of a forthcoming extensive investigation on a vast corpus of works of such a universal genius, aimed at discovering the “secrets” of his painting and drawing techniques. Particular care was devoted in these first measurements to the characterization of blue pigments (both in original and possibly restored parts). The paint layers were covered by a protective varnish, which – as in the samples described above – made PIXE detection of light elements hardly feasible. The photograph in Fig. 4 shows the painting in our measurement set-up.

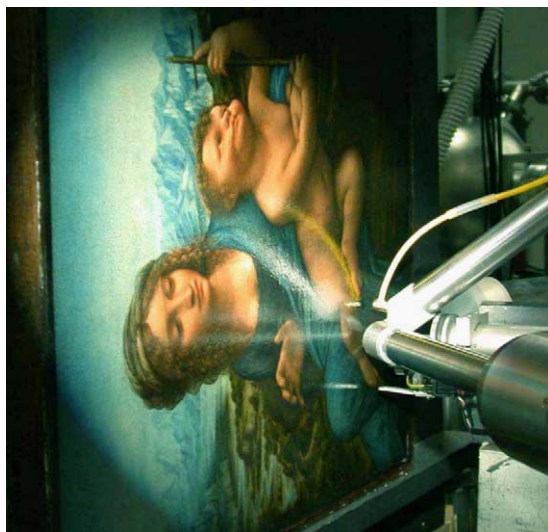


Fig. 4. The “Madonna dei fusi” during PIXE–PIGE measurements.

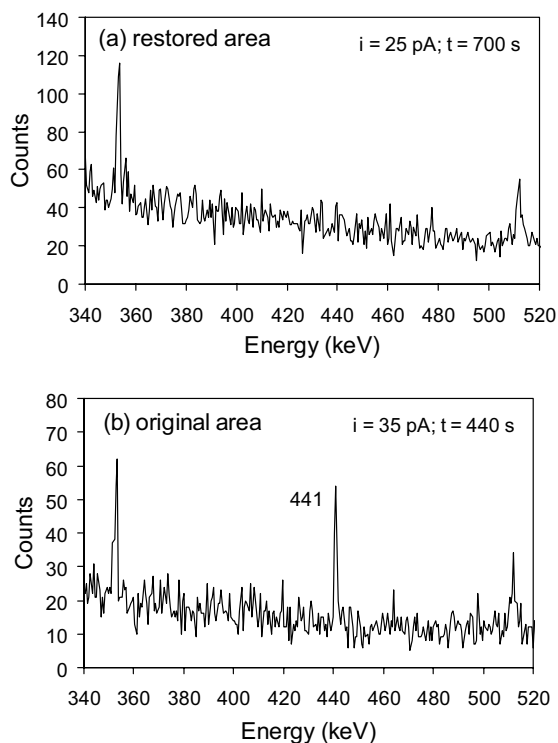


Fig. 5. PIGE spectra obtained irradiating two blue areas in the “Madonna dei fusi”: (a) a restored area; (b) an original area; here, the presence of lapis-lazuli in the paint layer is pointed out by the 441 keV γ -ray peak.

In the PIXE analysis of some of the blue areas, large quantities of zinc and cobalt (the latter associated to relevant amounts of aluminium) were detected, which were attributed to the presence of zinc white and cobalt blue (cobalt aluminate). These pigments have been used only since the beginning of XIX century, and therefore those areas were identified as restorations. When bombarding other blue areas, only a large amount of lead was found, which was clearly associated to lead white; no elements characterizing a blue pigment were however detected by PIXE. The use of lapis-lazuli for these blue zones could only be indirectly suggested: the use of the most probable period-compatible alternative blue pigment (azurite, copper carbonate), was in fact excluded since copper X-rays would be detected even in the presence of the varnish. Instead, performing PIGE measurements allowed us to positively point out the presence of lapis-lazuli thanks to the detection of sodium gamma rays. Fig. 5 shows two PIGE spectra related to (a) one of the restored areas and (b) an original area; in the latter, the 441 keV γ -ray peak from sodium is a clear fingerprint of the presence of lapis-lazuli.

Acknowledgements

The authors wish to thank the owner of the Madonna dei Fusi, the Artakt company of Marina Wallace and Martin Kemp, and the OPD, Florence, for making this work possible.

We are also deeply indebted to Cecilia Frosinini and Roberto Bellucci, of OPD, for the preparation of the samples and for their precious assistance during the measurements on the painting.

References

- [1] J. Plesters, Ultramarine Blue, Natural and Artificial, in Artists' pigments, Vol. 2, A. Roy (Ed.), National Gallery of Art and Oxford University Press, 1993.
- [2] J.D. MacArthur, P. Del Carmine, F. Lucarelli, P.A. Mandò, Nucl. Instr. and Meth. B 45 (1990) 315.
- [3] M. Bernasconi, R. Cambria, L. Dal Poz, P. Del Carmine, M. Grange, F. Lucarelli, J.D. MacArthur, P.A. Mandò,

Ancient and Medieval Books Materials and Techniques, Studi e Testi 357–358, Biblioteca Apostolica Vaticana (1993) 57.

- [4] C. Neelmeijer, M. Maeder, Nucl. Instr. and Meth. B 189 (2002) 293.
- [5] S. Nava, A. D'Alessandro, F. Lucarelli, P.A. Mandò, G. Marcazzan, P. Prati, G. Valli, R. Vecchi, A. Zucchiatti, in: Proceedings of the 17th International Conference on the Application of Accelerators in Research and Industry

(CAARI 2002), Denton, Texas (USA), 12–16 November 2002, in press.

- [6] J. Absil, H.P. Garnir, D. Strivay, C. Oger, G. Weber, Nucl. Instr. and Meth. B 198 (2002) 90.
- [7] P. Del Carmine, F. Lucarelli, P.A. Mandò, A. Pecchioli, Nucl. Instr. and Meth. B 75 (1993) 480.
- [8] A. Vezzosi, Leonardo dopo Milano: La Madonna dei fusi(1501), Exh. cat., Vinci, Castello dei Conti Guidi, Florence, 1982.

Differential PIXE measurements for the stratigraphic analysis of the painting *Madonna dei fusi* by Leonardo da Vinci[†]

N. Grassi,^{1*} A. Migliori,¹ P. A. Mandò¹ and H. Calvo del Castillo²

¹ Dipartimento di Fisica dell'Università and INFN, Via Sansone 1, I-50019 Sesto Fiorentino, Florence, Italy

² Centro de Microanálisis de Materiales (CMAM), Universidad Autónoma de Madrid, Ctra. de Colmenar Km 15, 28049 Cantoblanco, Madrid, Spain

Received 15 September 2004; Accepted 5 January 2005

Traditional PIXE does not provide information about the layered structure that is characteristic of wood and canvas paintings. In such cases, a solution to discriminate the depth sequence of elements within the analysed sample is to use differential PIXE, i.e. by measuring on the same spot with different beam energies. At the Florence accelerator, laboratory differential PIXE measurements were performed on the wood painting *Madonna dei fusi* (ex-Redford version, 1501) by Leonardo da Vinci, in the framework of an extensive project aimed at discovering the 'secrets' of the painting and drawing techniques of the artist. The analysis allowed us to characterize the pigments and the substrate composition. Copyright © 2005 John Wiley & Sons, Ltd.

INTRODUCTION

Wood and canvas paintings are characterized by a layered structure, which consists of a preparation substrate (typically composed of chalk and sometimes covered by a lead white based *imprimatura*), one or more pigment layers and, on top of these, protective varnish. As a consequence, the contributions of the different layers are not discriminated, for instance, with a typical XRF measurement. Even with a single-energy standard PIXE measurement, however, the proton beam may reach different layers—depending on their thickness—and the various contributions are therefore mixed in the spectra.

The discrimination of the depth sequence of elements within inhomogeneous samples can be obtained using differential PIXE,^{1–3} i.e. by performing measurements on the same spot with different beam energies, or equivalently at different incident angles.⁴ The information obtained by the analysis of the different spectra is, in general, at a semi-quantitative level because several factors make a detailed interpretation of the data difficult; for example, the number of layers and their thickness is *a priori* unknown and the same atomic element may be present in more than one layer with different abundance.

We had the unique opportunity to examine the wood painting *Madonna dei fusi* (ex-Redford version, 1501) by Leonardo da Vinci, in the framework of a wide international project, the 'Universal Leonardo', aimed at discovering the 'secrets' of the painting and drawing techniques of the artist by non-destructive analysis. As a pilot study for the project, the *Madonna dei fusi* has been thoroughly investigated

with a variety of scientific techniques such as multi-spectral imaging, VIS-IR reflectography, laser micro-profilometry, computer tomography, XRF and even by ion beam analysis in our laboratories. In particular, PIGE and differential PIXE measurements allowed us to identify pigments and to obtain some information about the stratigraphy of layers. The first results, concerning PIGE measurements, have already been published;⁵ here we briefly report on the data obtained by differential PIXE.

EXPERIMENTAL

The measurements were performed at the KN3000 single-ended Van de Graaff accelerator laboratory of INFN in Florence, using the external beamline with proton energies ranging from 1.2 to 2.8 MeV on target. For differential PIXE, the various beam were obtained using thin Upilex foils as energy degraders,⁶ between the exit window and the target (as shown in Fig. 1). An anti-scattering circular aperture of 1 mm was used to cut lateral tails in the beam intensity distribution; they would have strongly affected the actual investigated area, especially when the degraders were used, owing to the relevant scattering within the Upilex foils. In order to avoid any risk of damage to the precious work of art, particular care was devoted to monitoring the beam current intensity, which had to be kept very low, from a few pA to several tens of pA in runs lasting typically from 100 to 300 s. Such low intensity values were reliably measured through a rotating chopper vane^{7,8} with about 200 µg cm⁻² of Ni evaporated on a graphite substrate (the yield of Ni K α x-rays, collected in separate spectra, was about 150 counts nC⁻¹). To detect x-rays, two Si(Li) detectors were simultaneously used;⁹ one has an 3 µm beryllium window, in front of which a helium flow is maintained, and is therefore optimized for low-energy

*Correspondence to: N. Grassi, Dipartimento di Fisica dell'Università and INFN Firenze, Via Sansone 1, I-50019 Sesto Fiorentino, Italy. E-mail: grassi@fi.infn.it

[†]Presented at 10th International Conference on Particle Induced X-ray Emission and its Analytical Applications, PIXE 2004, Portoroz, Slovenia, 4–8 June 2004.

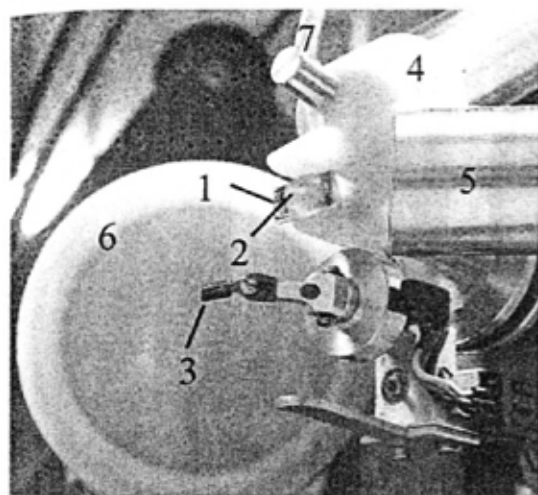


Figure 1. Photograph of the external beam set-up: (1) energy degraders; (2) anti-scattering aperture; (3) rotating chopper vane; (4, 5) Si(Li) detectors; (6) HpGe detector for simultaneous PIGE measurements; (7) pipe for He flow.



Figure 2. The *Madonna dei fusi* during our measurements.

x-rays; the other, having a much larger solid angle and an absorber in front, is used for higher energy x-rays.

The choice of using energy degraders arises from the actual impossibility of directly changing the beam energy by modifying the accelerator settings, because the retuning procedures would have made the overall measuring time per spot exceedingly long. A drawback to the use of degraders was that, owing to the limited number of available foil thickness values, we could not arbitrarily choose any desired beam energy on the target, selecting those values most suitable to discriminate the layer sequence; instead, we were forced to use a discrete set of energies, corresponding to thickness values of 25, 40, 50 and 65 μm , obtained through suitable combinations of the available foils.

Figure 2 shows the Leonardo's painting during the measurements.

RESULTS

The protective varnish layer represented a two-fold problem for these measurements. First, the detection of light elements in the paint layer was severely limited by x-ray absorption phenomena, which is a serious problem for the identification of some pigments (such as lapis-lazuli, mainly composed of the mineral lazurite, $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{Na}_2\text{S}$). Second, the specific varnish on the *Madonna dei fusi* (from the latest restoration about 30 years ago) proved immediately to contain minor, but non-negligible, quantities of many detectable elements; it was not, as might be expected, purely organic.

The composition of the inorganic fraction of the varnish (representing about 1 wt% of the total composition) was obtained from the analysis of the spectra collected at the lowest beam energies using the GUPIX software package⁹ ('trace calculation' in organic matrix): in fact at decreasing beam energy, one reaches the condition where the contribution to the spectrum from the elements characteristic of the paint layers disappears, thus indicating that the protons stop in the varnish. The results are presented in Table 1. As an example, Fig. 3 shows the varnish spectra for (a) low- and (b) high-energy x-rays.

For each spot analysed, the local varnish thickness can also be estimated. This is obtained by calculating the range of protons in an organic material at the energy where the contributions from the pigment layer were no longer visible.

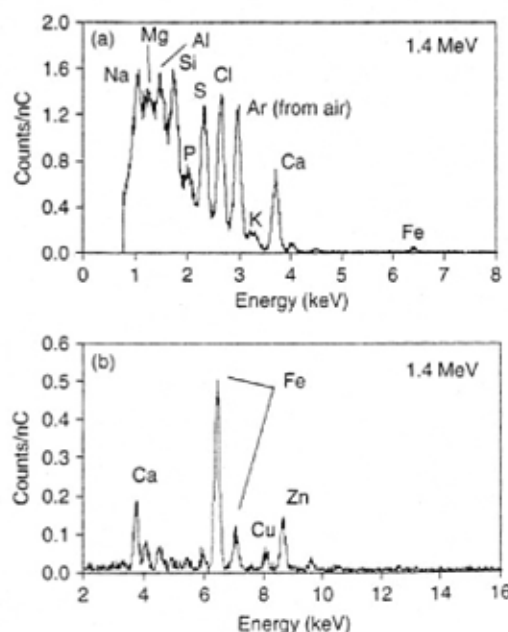


Figure 3. Spectra collected by the two Si(Li) detectors using the lowest beam energy: the detected elements represent the inorganic fraction of the varnish. For a better reading, these spectra are in fact the sum of the contributions from six different analysed areas at the same beam energy.

Table 1. Measured concentrations of the detectable elements of the varnish over the different analysed spots

Element	Concentration (%)
Na, Cl, Ca	~1
Fe	~0.5
Al, Si, S	0.5–1
Mg, P, K	0.2–0.5
Ti, Cu, Ba	~0.1
Zn	0.1–1

The calculated varnish thickness ranges from 30 to 50 μm . It was then possible to evaluate the varnish contribution to the x-ray yields in the spectra obtained at higher energies on the same spot.

The whole of the differential PIXE spectra allowed us, therefore, a safer identification of the pigments, both in the original and restored areas, and the *imprimitura*.

In particular, from the analysis of the *incarnato* areas, the *imprimitura* came out definitely as lead white [$2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$]. Large quantities of lead were also found in the paint layers, owing to the use of lead white mixed with the different pigments to make paler shades. An example of how the substrate and paint layer contributions to the Pb peak can be discriminated is reported below, deduced by the analysis of the spectra in Fig. 4.

The spectra shown are referred to the measurements on the right hand of the Virgin, characterized, as the other *incarnato* areas, by the presence of Hg, which points to the use of cinnabar (HgS) as red pigment. The ratio between the Hg and Pb peak areas can provide information about the stratigraphy, since the corresponding x-rays are affected in the same way by absorption effects and by the change in production cross-sections at different proton energies. In this case the Hg/Pb ratio increases in (b) with respect to (a) (i.e. at decreasing beam energy); since this value appears to remain constant from (b) to (c), one infers that the backing is not reached by the protons anymore in (b), where the substrate contribution to the Pb peak disappears. The quantitative results from the *incarnato* areas where differential PIXE was performed are given in Table 2; for each spot analysed, the Hg/Pb ratio is reported as a function of the proton energy on the painting surface.

The data from point 1 (to which Fig. 4 is referred) and point 2 show that at full beam energy the substrate is reached by the protons, which, instead, stop inside the paint layer when slowed by 25 and 40 μm Upilex degraders. A slight

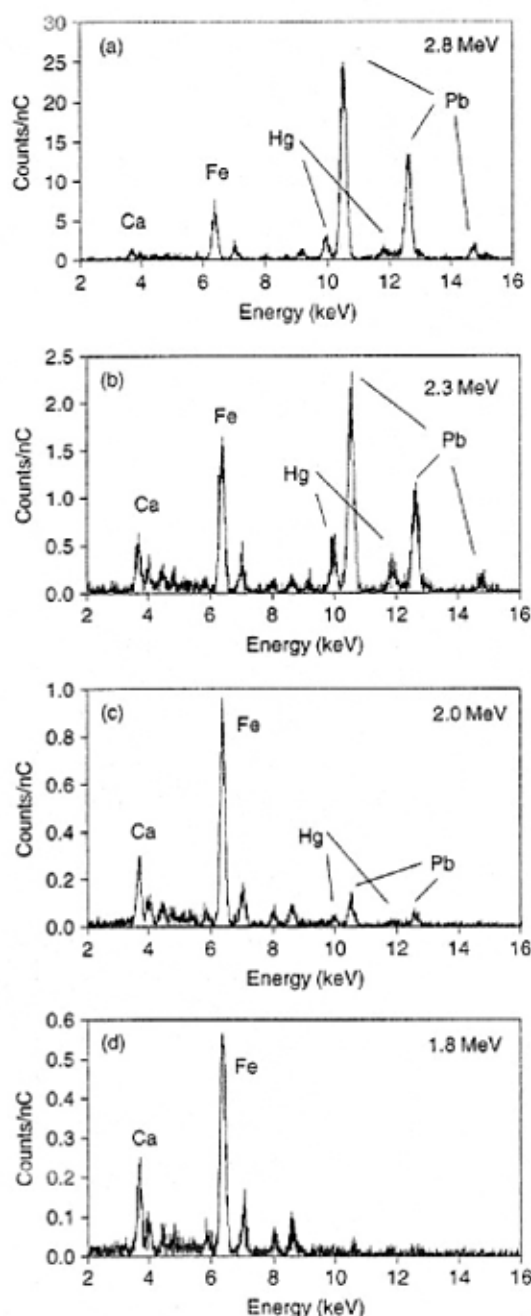


Figure 4. Spectra collected at four different energies on an *incarnato* area (hand of the Virgin).

increase in the Hg/Pb ratio was found also at points 3 and 4; the reported ratios suggest that the backing is reached at

Table 2. Ratio between Hg and Pb peak areas as a function of the proton energy in the analysed *incarnato* areas

Foil thickness (μm)	Beam energy on target (MeV)	Ratio of Hg to Pb peak areas			
		1. Hand of the Virgin	2. Cheek of the Virgin	3. Finger of the Child	4. Lip of the Child
0	2.8	0.10 ± 0.01	0.11 ± 0.01	0.061 ± 0.002	0.23 ± 0.01
25	2.3	0.23 ± 0.02	0.16 ± 0.02	0.074 ± 0.003	0.26 ± 0.01
40	2.0	0.25 ± 0.06	0.16 ± 0.03	0.084 ± 0.012	0.33 ± 0.05
50	1.8	—	—	—	—

the end of the proton range, maybe just by the protons in the tail of the energy distribution owing to straggling. From the absence of Hg and Pb in the lowest energy spectrum, one can state with certainty that the beam stops before penetrating the paint layers: in this case the corresponding value for the varnish thickness—estimated as described above—was about 50 μm .

As mentioned, the knowledge of the varnish thickness and composition allowed us to separate its contribution to the spectra: for instance, in the case of Fig. 4, the Ca and Fe peaks are entirely accounted for by their abundance in the varnish.

From the results in Table 2, observing that at points 3 and 4 a 2.8 MeV proton beam just reaches the *imprimitura*, we can deduce a value of about 25 μm for the local paint layer thickness by calculating the proton range—after traversing the local varnish layer—in a paint composed of 80–90% lead white and 20–10% cinnabar (corresponding approximately to the Hg/Pb ratio measured) with reasonable amounts of pigment binders. At points 1 and 2 the thickness is obviously lower (since protons of 2.8 MeV energy traverse the entire paint layer); we can deduce a lower limit of about 10 μm , taking into account that a 2.3 MeV beam stops inside the paint layer.

For the other colours examined, the analysis of the spectra seems to indicate a larger thickness for the paint layers, which prevents the protons from reaching the substrate even at the higher energy. Regarding the pigment identification, in the rocks and other brownish areas large amounts of Fe (attributed to the use of earths) were found together with Cu or Hg depending on the particular chromatic shade (greenish or reddish areas, respectively). All the green areas analysed were characterized by Cu; earths (Fe) were used to obtain a brownish tone.

The PIXE analysis of the blue areas revealed the presence of areas of substantial restoration (mainly in the mantle of the Virgin), which were identified by the presence of zinc white (ZnO) and cobalt blue ($\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), pigments used only since the beginning of the 19th century. The use of lapis-lazuli for the original areas (mountains, for example) was revealed by PIGE measurements,⁵ detecting sodium 441 keV γ -rays from the (p,p' γ) reaction.

CONCLUSION

This work is an example of how differential PIXE can be a useful (maybe unique) tool for the stratigraphic analysis of paintings in a non-destructive manner, a field so far not frequently investigated by ion beam analysis. Indeed, the results obtained from our differential PIXE measurements allowed us to obtain even more information about the stratigraphy of the analysed painting than we a priori

expected, even though 2.8 MeV was not always a proton beam energy sufficient to penetrate to the substrate in the presence of the protective varnish.

Better experimental conditions for differential PIXE, which will make the data interpretation simpler, are now available at the new Florence Tandemtron (a 3 MV accelerator installed in the new campus of Sesto Fiorentino as the main equipment of the Laboratory of Nuclear Techniques Applied to Cultural Heritage). First, the possibility of accelerating protons up to 6 MeV enables us to go deeper into the layer structure; moreover, at the new facility the different beam energies can be rapidly obtained by directly changing the accelerator settings; therefore, it will be possible to vary the proton energy in a 'continuous' way, with the advantages outlined above.

Regarding the investigation of Leonardo's techniques, some answers have already been given to the problems put by the art historians and restorers, e.g. the estimates of the paint layer thickness, in addition obviously to the identification of pigments. Altogether this contribution has proved highly useful, so that ion beam analysis, and differential PIXE in particular, has been included in the protocol of the techniques to be used in the mentioned project on Leonardo.

Acknowledgements

The authors thank the owner of the *Madonna dei fusi*, the Artakt company of Marina Wallace and Martin Kemp, who manage the 'Universal Leonardo Project', and the Opificio delle Pietre Dure, Florence, which coordinates the scientific analysis of Leonardo's paintings. In particular, we are indebted to Cecilia Frosinini and Roberto Bellucci for their valuable assistance during the measurements on the painting.

REFERENCES

1. Neelmeijer C, Brissaud I, Calligaro T, Demortier G, Hautajärvi A, Mäder M, Martinot L, Schreiner M, Tuurnala T, Weber G. *X-Ray Spectrom.* 2000; **29**: 101.
2. Demortier G, Ruvalcaba-Sil JL. *Nucl. Instrum. Methods B* 1996; **118**: 352.
3. Brissaud I, Guillod A, Lagarde G, Midy P, Calligaro T, Salomon J. *Nucl. Instrum. Methods B* 1999; **155**: 447.
4. Weber G, Delbrouck JM, Strivay D, Kerff F, Martinot L. *Nucl. Instrum. Methods. B* 1998; **139**: 196.
5. Grassi N, Migliori A, Mandò PA, Calvo del Castillo H. *Nucl. Instrum. Methods. B* 2004; **219–220**: 48.
6. Fedi ME, Chiari M, Giuntini L, Lucarelli F, Mandò PA. *Nucl. Instrum. Methods. B* 2002; **189**: 56.
7. Chiari M, Migliori A, Mandò PA. *Nucl. Instrum. Methods. B* 2002; **188**: 162.
8. Del Carmine P, Lucarelli F, Mandò PA, Pecchioli A. *Nucl. Instrum. Methods. B* 1993; **75**: 480.
9. Maxwell JA, Teesdale WJ, Campbell JL. *Nucl. Instrum. Methods. B* 1995; **95**: 407.

Relationship between ionoluminescence emission and bond distance (M–O) in carbonates

H. Calvo del Castillo ^a, J.L. Ruvalcaba Sil ^{b,*}, M.A. Álvarez ^c, P. Beneitez ^d,
M.A. Millán ^a, T. Calderón ^a

^a Universidad Autónoma de Madrid, Fac. Ciencias, Dpto. Qca. Agrícola, Geología y Geoquímica, 28049, Cantoblanco, Madrid, Spain

^b Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Física, 04510 Ciudad Universitaria, Mexico, DF, Mexico

^c Universidad de Sevilla, Dpto. Qca. Agrícola y Cristalografía, Fac. de Química, Sevilla, Spain

^d Universidad Autónoma de Madrid, Fac. Ciencias, Dpto. Qca.-Física Aplicada, 28049, Cantoblanco, Madrid, Spain

Available online 16 May 2006

Abstract

Ionoluminescence emission spectra induced by 2 MeV protons are reported for a range of carbonates. A major feature in these spectra, are the Mn^{2+} luminescence centres that appear within all the samples. The emission wavelengths for the Mn^{2+} are linearly correlated to the metal–oxygen bonding length, both in rhombohedral and orthorhombic lattices for the minerals studied. The Mn^{2+} band, is in each case related to the corresponding energy level diagram of the mineral's crystal lattice, as this ion perturbs the crystal field term, which for emission in rhombohedral calcite has a value of 1000 cm^{-1} , and for orthorhombic sites in aragonite is 1200 cm^{-1} .
© 2006 Elsevier B.V. All rights reserved.

PACS: 78.60.Hk; 91.60.Ed; 61.72.Ss; 29.27.-a; 87.66.-a; 82.80.-d

Keywords: Ionoluminescence; Carbonates; Bond distance; Calcite; Aragonite; Mn impurities

1. Introduction

Although there are a large number of different carbonate minerals, only a few of them are commonly found in nature. All the carbonate minerals include the $(\text{CO}_3)^{2-}$ anionic group as an essential part of their structure, and can be therefore classified in terms of a few models based on this group's disposition: calcite, dolomite and aragonite.

The luminescent properties of calcite have been exploited in geological and fossil dating [1–3], ionizing and ultraviolet dosimetry [4,5], evaluation of gamma doses used for food preservation [6], and more recently in the evaluation of damage in PIXE analysis in natural pigments [7]. Although the literature on luminescent calcite goes back for over 30 years, little data exists for other carbon-

ates, including ionoluminescence (IOL), where references are very scarce [7,8].

Throughout all the carbonate luminescence studies, manganese ions appear to be of particular relevance in controlling recombination sites. Therefore this paper focuses on the question concerning: (a) the role of Mn^{2+} impurities in IOL; not only in calcite, but also in the rest of the carbonates, and (b); the influence of crystalline field on the manganese luminescence emission spectra; both involving changes in site symmetry and ionic spacing for cationic positions within the same crystalline group.

2. Experimental

Eight different carbonate samples, including rhombohedral and orthorhombic structures, were selected for this study. All of the natural samples used were previously characterized by atomic absorption spectroscopy and X-ray diffraction, since the presence of impurities may affect

* Corresponding author. Tel.: +52 55 56225162; fax: +52 55 56161535.
E-mail address: sil@fisica.unam.mx (J.L. Ruvalcaba Sil).

Table 1
Samples analyzed for this experiment and summary of emission wavelength with metal–oxygen spacing

Sample	Formula	Metal number coordination (CN)	Average M–O distance [12]	Emission (nm)			
				CL [10]	TL [8]	RL [8]	IOL
Calcite	CaCO ₃	6	2.3598	590	610	620	610
Magnesite	MgCO ₃	6	2.1018	675	640	640	640
Rhodochnosite	MnCO ₃	6	2.1900	–	635	635	630
Smithsonite	ZnCO ₃	6	2.1107	–	650	660	637
Dolomite							
A site	CaMg(CO ₃) ₂	6	2.38	597			
B site			2.0839	675	605	610	612
Aragonite	CaCO ₃	9	2.53	540	650	645	645
Stroncionite	SrCO ₃	9	2.64	590	642	635	643
Cerussite	PbCO ₃	9	2.69	–	638	635	639

the Mn emission. Pb, Fe and Cu were detected in similar amounts to Mn so that no concentration quenching is to be expected [8]. Table 1 includes for each case the coordination number of the metal site.

Measurements were carried out at the Pelletron Accelerator of the Instituto de Física (Universidad Nacional Autónoma de México). No sample preparation was performed. A 1.8 MeV proton beam was employed for sample excitation inside the vacuum chamber. Current intensity varied from 2.3 to 2.8 μ A as different species have different sensitivity towards the luminescent process. Dolomite required the lower beam current to induce the luminescence while for calcite it was necessary to use the higher current. Proton beam impinged at 45° from the sample surface and the luminescent detection angle was 90°. The light emitted was collected using two optic fibres: the inside-chamber

one being 1 mm in diameter and supplied with an ocean optics 74 UV lens, set at 2 cm from the sample's surface; the other of 600 μ m diameter in the outside connected to the USB2000 ocean optics spectrometer. The spectrometer has entrance aperture of 25 μ m \times 1 mm and a grating corresponding to a spectral range from 350 to 1000 nm. Thus, its optical resolution is 0.8 nm. Measurements took just some seconds for each sample.

3. Results

For the eight samples of carbonates used in this study, the data is considered accordingly to the crystallographic criteria of rhombohedral and orthorhombic structure. All carbonate samples, either rhombohedral or orthorhombic, have the Mn impurity [8].

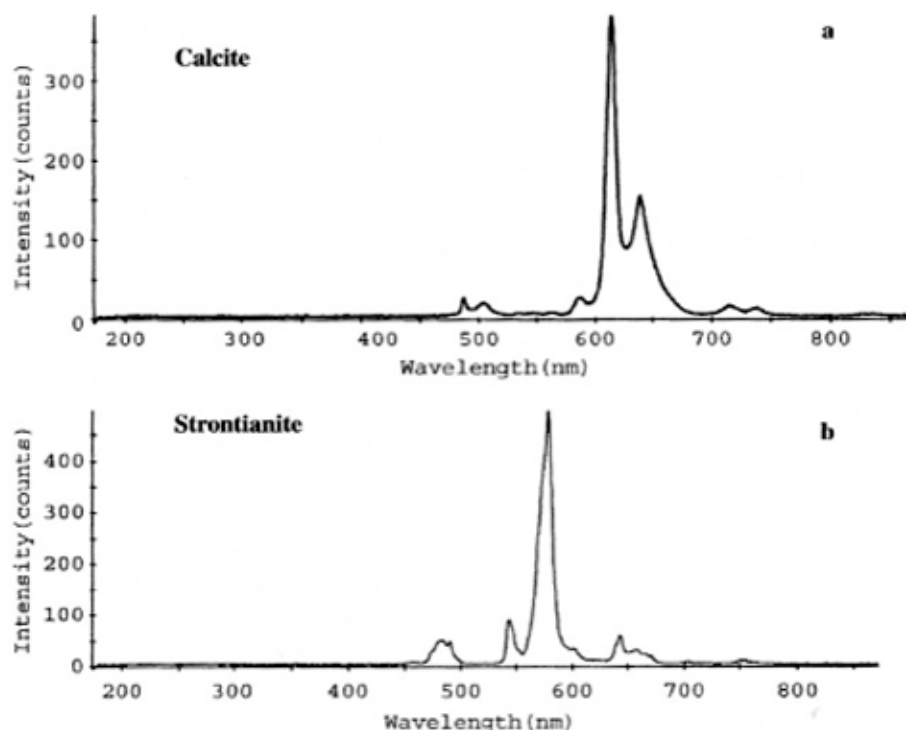


Fig. 1. IOL spectrum of calcite (a) and strontianite (b).

The first set of samples corresponds to the rhomboedral ones, and consists of calcite, magnesite, rodocrosite, smithsonite and dolomite. Fig. 1(a) shows the IOL spectrum detected for the calcite sample. The 485, 590, 610, 640 and 720 nm emission bands detected are due to Mn^{2+} impurities. These values may be correlated to the energy level diagram of Mn^{2+} in which the strongest feature is the line near 610 nm that can be assigned to the transition ${}^4\text{T}_{1g} \rightarrow {}^6\text{S}$ for manganese ion in an octahedral coordination [8]. In addition, weaker signals such as those at 485 and 590 nm, may correspond to the transitions from ${}^4\text{P}({}^4\text{T}_{1g})$ and ${}^4\text{F}({}^4\text{T}_{2g})$ to ${}^6\text{S}$, respectively [9].

Dq measures the splitting of the crystal field, in terms of energy. Its value varies depending on the metallic ion and its oxidation number as well as the nature and number of the ligands present in the coordination compound considered. High values for Dq imply a large splitting of the electronic levels involved, and therefore a high energy difference between them. Dq values have been estimated empirically for a large amount of combinations of ligand groups and metal ions. Diagrams such as Tanabe–Sugano and Orgel show for each “d” configuration of the metal (and different geometries: Td/Oh), the energy variation of the electronic term considered with the Dq. This means that Dq can be calculated from the spectra by assigning its bands to the possible transitions that may take place for the metal.

By using the above mentioned diagrams transition energy (emission) versus Dq (cm^{-1}) for Mn in a calcite lattice [8], we find that the energy measured corresponds to the transition between ${}^4\text{T}_{1g}$ and ${}^6\text{S}$ level, and this gives us a Dq of 1000 cm^{-1} . The same applies to aragonite, for 1200 cm^{-1} .

The rhombohedral pattern is consistent with a crystal field term of 10 Dq for the emission rounding 1000 cm^{-1} . The rest of rhombohedral carbonates studied (magnesite, rodocrosite, smithsonite and dolomite) showed a similar behaviour with emissions peaking from UV to near orange/red in the wavelength spectrum.

In order to compare the effect of a different surrounding, and thus crystalline field, on the behaviour of the Mn emission, a set of three orthorhombic carbonate samples were used: aragonite, strontianite, and cerusite. IOL signals obtained for representative strontianite sample are included in Fig. 1(b). The overall pattern is similar as in that of the Mn^{2+} ions for the calcite structure type minerals, showing an orange/red IOL emission on which the signal varies between line features and broad bands. For the strontianite example shown, emission bands appear at 450, 540, 580, 600, 645 and 670 nm. Similar results have been obtained for aragonite and cerusite.

4. Discussion

The Mn^{2+} impurities, take the place of the metal ion inside the lattice, either in rhombohedral (calcite) and orthorhombic (aragonite) structures. As its volume differs from that of the original constituent of the mineral, the coordination sphere appears distorted. The electronic levels will therefore vary in energy, meaning also that the crystal field changes. These changes mean altogether that a recombination centre is created inside the crystal, which is the reason why emission is possible for both series of minerals.

Though the metal surrounding is found to be different from orthorhombic (coordination number, CN = 9) to rhombohedral carbonates (CN = 6), and some suggestions appointed to a decrease in the crystal field with the coordination number [10], latter studies [8] have shown that these data are more in agreement with an increment on the crystalline field of 10 Dq of near 1200 cm^{-1} , that would better suit our case.

In fact, data of Table 1 indicates a quite close agreement between ionoluminescence (IOL), thermoluminescence (TL), cathodoluminescence (CL) and radioluminescence (RL), even though the emissions are collected at very different temperatures. Peak intensity may indeed vary with

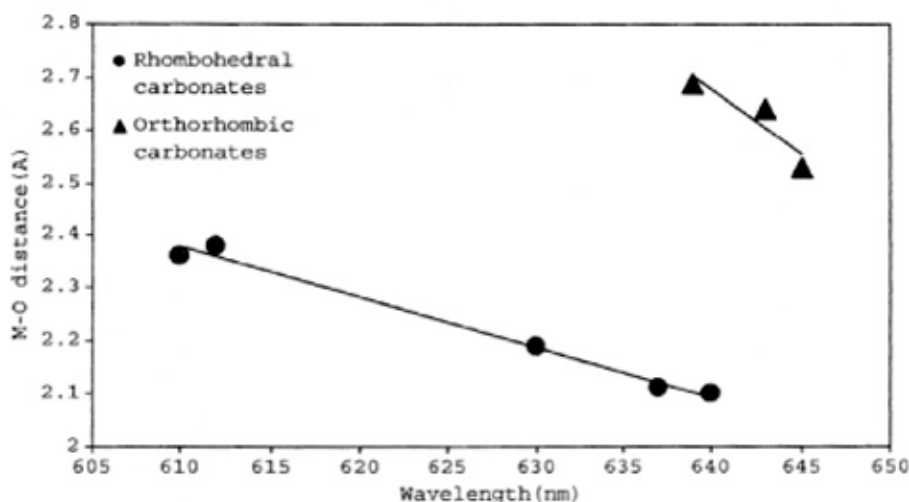


Fig. 2. Dependencies of the main Mn emission signals (Table 1) from orthorhombic and rhombohedral lattice structures as a function of metal–oxygen bond lengths.

temperature, and so is surely the case of Mn^{2+} , though we have not carried out experiments at different temperatures. We expect that, as it generally occurs, the signal will show much sharper features and higher values for intensity when temperature decreases.

Fig. 2 shows the main Mn emission signals (Table 1) from orthorhombic and rhombohedral lattice structures as a function of metal–oxygen bond lengths. In the case of dolomite only B site was plotted because this emission is the most intense and it was assumed that most of the Mn atoms are in B sites with a M distance of 2.0839 Å [11]. This happens for most of the cases, and only for metamorphic dolomites with different geological origins it may present variations.

The data plotted in Fig. 2 are in accordance to the pattern predicted by the crystal field theory [8,12,13]; that is, in oxygen containing compounds of the same structure, the luminescence emission shifts to longer wavelengths as the bond spacing decreases. The manganese ions are thus very sensitive to their immediate environment, and so changes in the metal–oxygen distance result in wavelength shifts.

5. Conclusions

Emission spectra obtained during 1.8 MeV proton irradiation for carbonates, have unequivocally shown that Mn^{2+} impurities are highly efficient phosphor sites. The wavelength dependency for the Mn^{2+} in rhombohedral and orthorhombic lattices can be excellently described as a reference to the length of the metal to oxygen bonds.

Acknowledgements

We thank the Spanish MEC (MAT2002-00180) and UAM-SCH projects for financial support, as well as Mexico's UNAM PAPIIT grants IN403302, IN216903 and IN104303. We also thank K. Lopez and F. Jaimes for their technical support at the accelerator during these experiments.

References

- [1] A.G. Wintle, *Can. J. Earth Sci.* 15 (1978) 1977.
- [2] N.C. Debenham, M.J. Aitken, *Archaeometry* 26 (1984) 155.
- [3] P. Arias Cabal, T. Calderón, C. Gonzalez Sainz, A. Millán, A. Moure Romanillo, R. Ontañón Peredo, R. Ruiz Idarraga, *Kobes XXV* (1999) 85.
- [4] A. Wiesser, H.Y. Goksu, D.F. Regulla, *Nucl. Tracks* 10 (1985) 831.
- [5] H.Y. Goksu, A. Wiesser, A. Waibel, A. Vogenauer, D.F. Regulla, *Appl. Radiat. Isot.* 40 (1989) 905.
- [6] M. Urbina, P. Beneitez, A. Millán, T. Calderón, *Food Sci. Tech. Inter.* 2 (4) (1996) 249.
- [7] O. Enguita, T. Calderón, M.T. Fernández-Jiménez, P. Beneitez, A. Millán, G. García, *Nucl. Inst. and Meth. B* 219–220 (2004) 53.
- [8] T. Calderon, P.D. Townsend, P. Beneitez, J. García-Guinea, A. Millán, H.M. Rendell, A. Tookey, M. Urbina, R.A. Wood, *Radiat. Meas.* 26 (5) (1996) 719.
- [9] P.D. Townsend, B.J. Luff, R.A. Wood, *Radiat. Meas.* 23 (1994) 433.
- [10] S.E. Sommer, *Chem. Geol.* 9 (1972) 257.
- [11] A. El Ali, V. Barbin, G. Calas, B. Cervelle, K. Ramseyer, J. Bouroulec, *Chem. Geol.* 104 (1993) 189.
- [12] G.R. Fonda, *J. Opt. Soc. Am.* 47 (1957) 877.
- [13] R.W.G. Wyckoff, *Crystal Structures*, Vol. II, John Wiley & Sons, New York, 1960.

Ionoluminescence of diamond, synthetic diamond and simulants

H. Calvo del Castillo,^{a,b} J. L. Ruvalcaba-Sil,^b M. Barboza-Flores,^c E. Belmont, T. Calderón^{a,*}

^aDepartamento de Geoquímica, Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma de Madrid. Ctra de Colmenar km 15, Madrid 27049, Spain

^bInstituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México. Circuito de la Investigación Científica s/n, Ciudad Universitaria, Ciudad de México 04519, Mexico, D.F.

^cCentro de Investigación en Física, Universidad de Sonora, Apartado postal 5-088, Hermosillo, Sonora 83190 México.

Do not use this line: Received date here; revised date here; accepted date here

Abstract

Ionoluminescence (IL) spectra of diamond (natural samples and synthetic CVD) and its more common synthetic simulants such as sapphire, spinel, cubic zirconia, strontium titanate and yttrium aluminium garnet (YAG: Er) will be here discussed in order to support some criteria that will allow to distinguish between them. While diamond shows emission bands due to Nitrogen defects, simulants feature d-transition metals and rare earth such as Cr³⁺, Mn²⁺, Fe³⁺, Ti³⁺ and Er³⁺ emissions.

Keywords: Ionoluminescence; diamond; simulants; nitrogen defects; d-transition metals; rare earth.

PACS: 78.60.Hk, 91.60.Ed, 61.72.Ss, 29.27.-a, 87.66.-a, 82.80.-d

1. Introduction

With near 500 optical centres documented [1], diamond – the high temperature pressure stable form of carbon- has now to compete in the jewellery market with its synthetic equivalent and other simulants which are much lower prized substitutions. Synthetic cubic diamond represents the new

challenge for growing crystal industries in matter of natural diamond substitution for the gem market. Common diamond synthetic simulants include cubic zirconia, sapphire, spinel, strontium titanate and yttrium aluminium garnet (YAG).

Some of the simulants can be differentiated by standard gemmological characterization methods [2] while others need the aid of auxiliary techniques such as Raman spectroscopy [3], electron spin

* T. Calderón. Tel.: +34-914-974-820; fax: +34-914-974-900 e-mail: tomas.calderon@uam.es

resonance spectroscopy [4,5], Fourier transform infrared [6], photoluminescence and cathodoluminescence spectroscopy [7, 8]. Recently ionoluminescence (IL) has been also proposed as a tool to discard simulants from natural diamonds [9].

The present study describes the characteristic IL features of natural, CVD synthetic diamond and common diamond simulants, focusing on analyzing and presenting the differences in the luminescence features of the gem-quality synthetic crystals above mentioned and natural diamonds. This, to establish an unambiguous criterion that will provide useful information for gemmologists to distinguish amongst them.

2. Experimental

Table 1. Samples used in this work.

Sample	Formula	Colour	IL Feature
4 Diamonds presumably type Ia	C	yellowish, brown, orange/brown, white	N impurities
CVD synthetic diamonds HF01, MSDIA-200	C	Colourless	N impurities, other defects
synthetic sapphire	Al ₂ O ₃ : Ti4+, Fe2+	blue	Cr3+ impurities, intrinsic defects
synthetic spinel	MgAl ₂ O ₄	red	Cr3+, Mn2+ impurities
synthetic strontium titanate	SrTiO ₃	colourless	Mn2+ impurities
synthetic cubic zirconia	ZrO ₂	yellow	Mn2+ impurities
yttrium aluminium garnet (Er:YAG)	Er:Y ₃ Al ₅ O ₁₂	pink	Er3+ impurities

Diamond samples here studied [Table 1] were purchased from diamond wholesales as well as the YAG: Er material. Other synthetic simulants come from the Gemmology School of the Universidad Autónoma de Madrid and were characterized following the traditional gemmological methods; microscopy, reflectivity and specific gravity. CVD synthetic diamond samples HF01 and MSDIA-200,

used in this work, have been previously described [10-12]. HF01 is a free standing sample with silicon substrate removed.

Measurements were carried out inside a vacuum chamber at the Pelletron Accelerator of the Instituto de Física (Universidad Nacional Autónoma de México). The set-up has been described elsewhere [9]. A 1.9 MeV proton beam of variable intensity (250 nA - 3µA) depending on the sample's sensitivity towards the IL process was used as excitation source. Measurements took just some seconds for each sample.

3. Results and discussion

3.1. IL of natural diamond and CVD diamond

Point defects in natural diamond have been studied for at least 30 years [1, 13]. Its main impurities, Boron and Nitrogen, are responsible for its luminescence. The main IL diamond emissions previously reported are a blue band (observed in natural and CVD synthetic diamonds), centred at about 430 nm, a 620 nm band related to N-V centres, and a 512 nm band also called "damage peak" for it occurs in diamond after hard irradiation [14,15].

IL emission bands for natural diamond detected in this work are reported in [Table 2], one of the spectra is displayed in [Fig.1]. Our natural diamonds showed emissions bands at 412-415 (N₃ centres), 430- 445 (A-band and N-related centres), 502 (H₃ centres) and 637 (N-V centres) nm [1,13,16].

Table 2. Emissions registered for natural diamonds.

Diamonds	Emission wavelength (nm) ± 0,9 nm				
Brown treated	420 (shoulder)	445 (shoulder)	---	516	630 (shoulder)
Brown/orange Treated	415 (shoulder)	443	---	502	662 (shoulder)
Milky white treated	415 (shoulder)	443	---	506	---
Yellowish colourless	412	446	473	497	---

It captured our eye the fact that all the natural diamond samples: i) independently of their colour, showed a similar IL emission spectrum, suggesting

the possibility of characterizing diamond natural samples by its IL spectrum. ii) The IL emission spectrum here presented is more complex and better defined than those previously reported, indicating the complexity of the traps related to the phenomenon, and iii) All IL bands detected are related with N-impurities emission centres. Further studies need to be accomplished for more definite results.

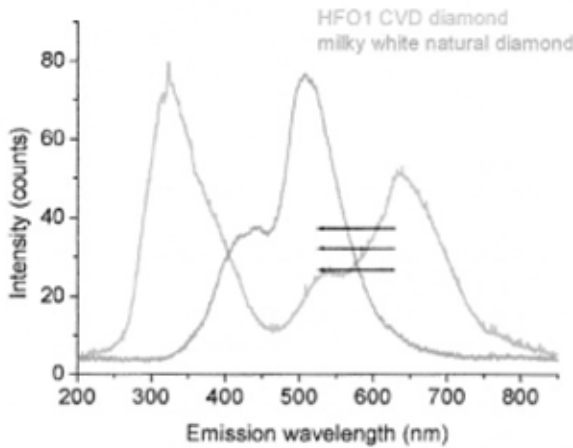


Figure 1. Nitrogen bands are in the orange region of the spectrum for CVD while for natural samples they appear shifted towards smaller wavelength.

The main features of IL reported in CVD diamond emissions consist of a broad blue luminescence band (300 – 450 nm) related with dislocations [15,17], intrinsic defects linked to relaxed excitons (STE, self-trapped excitons) or recombination at lattice defects [18] and orange bands also related with different N-centres. Sample HF01 [Fig.1] shows the blue band in the region between 250 – 450 nm, and both HF01 and MSDIA-200 feature the orange emission bands centred at 533nm which had been previously observed in Nitrogen doped CDV diamond samples, 575 nm corresponding to N-V⁰ centres [19], and 637 nm linked to N-V- centres [1].

Data obtained in this work reveals that all emissions detected for CVD diamond can be related with intrinsic defects (broad blue band) and N-related impurities.

3.2. IL of diamond simulants

In order to compare possible differences in IL spectra, samples of synthetic sapphire, spinel, strontium titanate, cubic zirconite and YAG were studied.

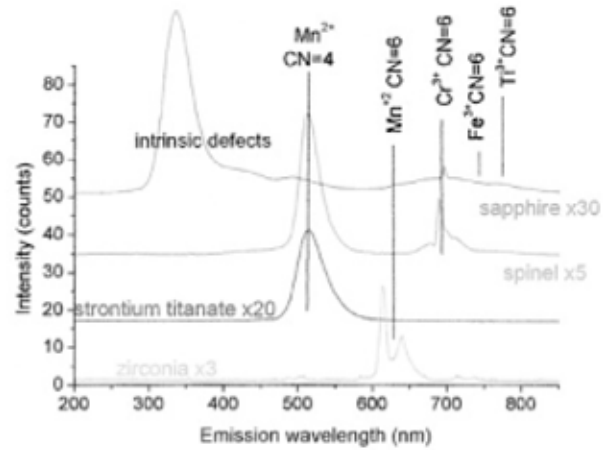


Figure 2. IL spectra of some diamond synthetic simulants: sapphire (blue line), spinel (red line), strontium titanate (green line) and zirconia (orange line). They all feature d-transition metals: Mn²⁺ and/or Cr³⁺. Synthetic sapphire also shows intrinsic defects, Fe³⁺ and Ti³⁺.

In [Fig.2] synthetic sapphire features Cr³⁺ transitions and intrinsic defects [20] as well Fe³⁺ and Ti³⁺ [9]. Spinel's bands consist of identical Cr³⁺ transitions in the same wavelength range, but show Mn²⁺ impurities (513nm) as well [21].

Emission spectra of strontium titanate (514nm) and cubic zirconia (487, 505, 587, 613, 639, 715 and 738 nm) also in [Fig.2] have been too related to Mn²⁺ transitions [22-25].

[Fig. 3] shows IL spectrum of Er³⁺ in YAG: Er. The emission spectrum obtained under proton excitation consist of several line groups associated with transitions from the excited multiplet: 2H_{9/2}, 4 F_{5/2,3/2}, 4 F_{7/2}, 2 H_{11/2}, 4 S_{3/2} and 4 F_{9/2} to the ground state 4 I_{15/2} [26]. No Nitrogen presence in neither of these spectra was detected.

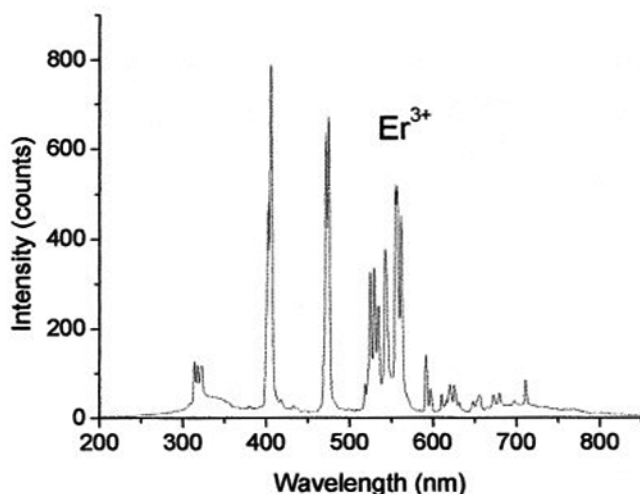


Fig. 7. IL spectrum of YAG:Er showing Er^{3+} impurities.

As no d - transition metals are to be expected in diamond, and no Nitrogen defects are to be found in these types of simulants, IL can be used to distinguish between them.

4. Conclusions

According to the results, it is possible to foresee some new criteria for gemmologists in order to differentiate natural diamond from other similar materials.

The Nitrogen related bands that constitute the characteristic feature for diamonds, appear at different wavelengths for CVD materials (orange band) and natural samples (smaller wavelength, no orange band). Diamond simulants do not present Nitrogen bands but d-transition metals (Cr^{3+} , Mn^{2+}) as in cubic zirconia, sapphire, spinel or strontium titanate, and rare earth (Er^{3+}) as in YAG.

Though more in-depth studies need to be done in this area, authors truly believe in the potential of the results in the gemstone field.

Acknowledgments

Authors would like to thank technicians K. López and F. Jaimes for their support during the measurements at the Pelletron Accelerator. Financial support was by projects: MEC MAT2002-00180,

UAM-SCH, UNAM-DGAPA-PAPIIT IN 403302 and UNAM-DGAPA-PAPIIT IN 16903.

References

- [1] A. M. Zaitsev, Optical properties of Diamond. Springer, Berlin, 2001.
- [2] K. Nassau, Current Science 79 (11) (2000) 1572-1577.
- [3] Jenkins R. A. Larsen, Spectroscopy 19 (2004) 20 -25.
- [4] C. J. Noble, Th. Pawlik, J. M. Spaek, J. Phys. Condens. Matter 10 (1998) 11781-11793.
- [5] P. F. Lai, S. Prawe, C. Noble, Diamond Relat Mater. 11 (2002) 1391-1396.
- [6] P. Thongnopkun, S. Ekgasit, Diamond Related Mater. 14 (2005) 1592-1599.
- [7] J. Lindblom, J. Hölsa, H. Papunen, H. Häkkinen, J. Mutanen, Opt. Mater. 24(2003) 243-251.
- [8] A. T. Collins, Diamond Relat. Mater. 9 (2000) 113 -122.
- [9] H. Calvo del Castillo, J. L. Ruvalcaba, T. Calderón, ABC, in press.
- [10] S. Gastelum, E. Cruz-Zaragoza, R. Melendrez, V. Chernov, M. Barboza-Flores, NIM-B (2006), in press.
- [11] R. Bernal, C. Cruz-Vazquez, F. Brown and Barboza-Flores, Phys. Stat. Sol. (A) 202 (2005) 2206-2211.
- [12] B. Gan, J. Ahn, Q. Zhang, S. F. Yoon, R. Melendrez, M. Barboza-Flores, Material Letters 56 (2002) 80-84.
- [13] A. Mainwood, Phys. Stat. sol.(a) 172 (1999) 25-33.
- [14] E. Vittone, A. Lo Giudice, G. Egeni, V. Rudello, P. Rossi, G. Gennaro, G. Pratesi, M. Corazza, NIM-B 181 (2001) 134-139.
- [15] A. Lo Giudice, G. Pratesi, P. Olivero, C. Paolini, E. Vittone, C. Manfredotti, F. Sammiceli, V. Rigato, NIM-B 210 (2003) 429-433.
- [16] J. Lindblom, J. Hölsa, H. Papunen, H. Häkkinen, American Mineralogist, 90 (2005) 428-440.
- [17] B. M. Phillips, S. C. Lawson, A. J. Taylor, S. J. Quinn, D. J. F. Evans, M. J. Crowder, Gems & Gemmology 40 (2004) 2-25.
- [18] M. Magharabi, P. D. Townsend, J. Phys: Condens Matter. 13 (2001) 5817-5831.
- [19] S. C. Lawson, D. Fisher, D. C. Hunt, M. E. Newton, Journ. Phys. C: Condensed Matter 10 (1998) 6171-61-80.
- [20] A. Bettiol, K. W. Nugent, D. N. Jamieson, NIM-B 130 (1997) 734-739.
- [21] C. Yang, K. G. Malmqvist, M. Elfman, P. Kristiansson J. Pallon, A. Sjöland, R. J. Utui, NIM-B 130 (1997) 746-750.
- [22] T. Calderón, P. D. Townsend, P. Beneitez, J. García-Guinea, A. Millán, H. Rendell, T. Tookey, M. Urbina, R. Wood, Radiat. Meas. 26(5) (1996) 719-731.
- [23] H. M. Rendell, M. R. Kahanlary, P. D. Townsend, T. Calderón, B. J. Luff, Min. Mag. 57 (1993) 217-222.
- [24] C. Yang, N. P.-O. Homman, K. G. Malmqvist, L. Johansson, N. M. Halden, V. Barbin, Scanning Microscopy 9 (1995) 43-62.
- [25] A. S. Marfunin, Spectroscopy, luminescence and radiation centres in minerals, Springer- Verlag, Berlin, 1979.

Some new trends in the ionoluminescence of minerals

H. Calvo del Castillo · J. L. Ruvalcaba · T. Calderón

Received: 18 July 2006 / Revised: 22 August 2006 / Accepted: 22 August 2006
© Springer-Verlag 2006

Abstract Ionoluminescence (IL) has mainly been used to detect impurities or defects inside synthetic materials. This paper gives a summary of new applications of IL to natural minerals that might be found in ancient pieces of jewellery or decorative artefacts (affreschi, stucchi, mosaics). Some relevant examples of its use for archaeometrical purposes are given to highlight the potential of the technique. Chemical information can be obtained by luminescent characterization of minerals. IL spectra act as digital imprint for elements or defects inside each material, enabling differentiation of natural specimens from imitations and/or synthetic analogues. Crystal field theory indicates it is the coordination number of the emitter inside the crystalline structure that gives information on its valence. Historical confusion between rubies and red spinel can easily be resolved by analysis of IL spectra. Modern synthetic diamonds can also be discriminated and blue sapphire can be distinguished from blue kyanite, a silicate that is currently being sold as its imitation. The technique can also differentiate between the synthetic and the natural gems. Polymorphs can be identified, and it is possible to recognize minerals from isomorphic series (from the same chemical group with the same structure) even when they share the same light emitter (e.g. Mn^{2+} , in carbonates). High-quality glasses (e.g. laser glasses) which are normally used for faking gemstones can be also detected. We fully

believe IL will, in the future, be a powerful technique for determining the crystallinity of solids. This paper gives an overview of possible applications of IL to archaeometry for mineral characterization; this is a new application that still requires further study.

Keywords Ionoluminescence · Minerals · Gemstones · Synthetic analogues · Imitations · Crystal field theory

Introduction

Minerals are major constituents of many relevant historical artefacts. Jewellery seems an accurate means of evaluating the development and commercial importance of any civilization, and common minerals are ubiquitously found in building materials and decoration (affreschi, stucchi, mosaic). Characterization of these materials might help archaeologists and historians gain deeper insight into manufacturing capabilities and enable provenance studies of materials used by antique populations.

Ionoluminescence (IL) is non-thermal light emission induced by bombardment with accelerated particle beams. It can be pictured as de-excitation of a previously stimulated electronic system, related either to valence electrons of particular atoms (extrinsic luminescence) or to defects inside crystalline structures (intrinsic luminescence). Its main use is for identification of emitting impurities or detecting structural defects inside modern synthetic materials [1–13]. In this respect there are also studies of sample modification with ion beams by creation of intrinsic defects or even by changing ion energy inside the lattice or the ion species [14].

Natural samples have traditionally been set aside, particularly in the early stages of the technique, merely

H. Calvo del Castillo · T. Calderón (✉)
Dpto. Geología-Geoquímica, Universidad Autónoma de Madrid,
Ctra. Colmenar km 15,
28049 Madrid, Spain
e-mail: tomas.calderon@uam.es

H. Calvo del Castillo · J. L. Ruvalcaba
Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México,
Circuito de la Investigación Científica s/n, Ciudad Universitaria,
04519 México, DF, México

being mentioned in comparison with synthetic materials. Hardly any IL work has been applied to minerals and gemstones for archaeometrical purposes [15].

IL is regarded as an ion beam analytical technique and is usually used complementarily to PIXE (particle-induced X-ray emission). It gives information on the valence of emitting atoms and their lattice sites, and also gives information about the presence of matrix defects. This, combined with PIXE—which furnishes elemental composition—enables better characterization of the material. In the past, PIXE has been applied with EPMA (electron probe micro analysis), micro-Raman, or XRF (X-ray fluorescence) on for characterization of gemstones by IBA techniques [16–20].

The main difference between IL and other luminescence techniques is that it uses more energy (MeV range) for excitation of the sample, so it is possible to reach higher electronic levels. Little research has been conducted in this field; the mechanisms responsible for light emission on particle irradiation have yet to be studied thoroughly.

New experiments (still unpublished) on synthetic materials, for example rare-earth doped niobates, have furnished IL spectra with features different from those obtained by use of photoluminescence. Although most of the emissions that appear in IL can be related to previous data (from other techniques) this is not necessarily true of all, and vice versa, i.e. some emissions may perhaps pass unobserved with other techniques. It is not yet understood whether these are particular cases or general rules. The reason different features appear in IL remains unknown.

Compared with cathodoluminescence (CL), IL tends to give more representative information from the bulk rather than the surface of the material, because ions reach greater depths. In IL, energy deposition is usually constant over the ion deposition range without being much more damaging than that of CL [21].

IL enables non-invasive analysis in air, which cannot be achieved with CL, for instance. No sampling is involved and the whole piece can be investigated with the need for vacuum chambers or any other chamber, so an object of any size can be easily analysed by placing it in front of the ion beam. Darkness is usually the sole requirement, so that natural light does not interfere with the minerals' emission.

Among the disadvantages of IL compared with other luminescent techniques, the high cost of the analysis because of the use of a particle accelerator should be regarded as a major drawback, as with all IBA techniques. Particle accelerators enable the use of many techniques, however, for example combination of both IL and PIXE (among others), which enables acquisition of information about impurities and defects in crystals and elemental composition in a very short time period, if not simultaneously.

By itself, IL does not furnish information about the composition of a gemstone, but neither do other luminescent techniques. For better characterization, therefore, we suggest the combination of PIXE and IL. Also, and although it will not be discussed in this paper, use of the Raman technique would complement the analysis by furnishing information about the structure of the material.

When analysing “gemstones”, the technique can reveal whether a historical artefact contains natural minerals or glasses, even when both materials have the same constituents, meaning they cannot be discriminated by applying PIXE. Emerald glass, for example, has the same chemical formula as natural crystalline emerald. Because luminescence is enhanced in crystalline structures, IL can be used as a tool to distinguish between these, and may be employed in future to determine the crystallinity of a light emitting material. Whereas glasses can be discarded, gemstones must be identified. Similar appearing gemstones might be mistaken by the naked eye, especially when they are not cut but polished, or when their cut is unusual. Throughout history, rubies and spinels have been confused quite often for just this reason, yet their different composition results in different IL spectra arising from unlike impurities and chemical surroundings. IL is, in fact, a very sensitive technique compared with PIXE; sensitivity in the ppb range enables analysis of light-emitting components present at very low concentrations inside a material.

Modern crystalline materials used as fake gems must also be differentiated from natural valuable gemstones. Their emissions should allow us to distinguish between them whether they arise either from impurities or from intrinsic defects. This is true for diamonds and their most typical imitations (or simulants), synthetic sapphire, synthetic zircon, synthetic strontium titanate, and synthetic spinel for instance.

IL might also be able to distinguish natural minerals from their synthetic analogues, i.e. materials that share the same structure and a very similar composition (different traces components might sometimes be present). Although it is still not understood as a general rule, IL might enable differentiation of a synthetic sapphire analogue from the genuine gem on the basis of their emissions.

This paper focuses on an IL study of a series of minerals of gemmological interest, all of which are potential constituents of historical and/or artistic artefacts. We intend to give an overview of new and future applications of this technique, going one step further than the usual material science studies. This will result in better characterization, discrimination of fakes (glasses, imitations, synthetic analogues), and possible provenance studies for materials with cultural heritage.

The work reported here should be regarded as one of the first of new applications of IL techniques. Further studies of these techniques must still be performed.

Experimental

Both valuable gemstones and common minerals have been chosen for this work (Table 1), to show different aspects of IL applications in archaeometry.

IL was performed inside a vacuum chamber in which samples were placed in front of the beam exit, rotated 45° from its direction (Fig. 1a and b). A 1.9-MeV proton beam of variable intensity (from nA to μ A, depending on sample sensitivity to light emission) was used as excitation source and light was always collected at 45° to the beam direction through a set of two optical fibres 1 mm and 600 μ m in diameter placed inside and outside the chamber, respectively, and then connected to an USB2000 Ocean Optics Spectrometer. The 1-mm fibre was supplied with a 74UV Ocean Optics lens to improve light collection.

Spectra were collected 2–4 s after excitation under continuous proton irradiation because of the spectrometer's configuration, which periodically acquired spectra (non-stop) during the measurement session.

Proton irradiation may lead to the undesired heating of the sample and eventual local amorphization or, occasionally, to the splitting of the crystal because of local sublimation processes. The irradiation time used for these measurements (2–4 s) was not enough to harm the samples

investigated. Damage progression usually takes some minutes and starts after initiation of the exponential decay of the IL signal.

Previous data on photon absorption, excitation and luminescent emission [23–36], and IL in minerals [14, 22, 37–40] have been used in this work as a reference for analysis of IL emissions, because the general luminescence properties of a material do not depend on the nature of the excitation source in the absence of secondary effects such as lattice damage or crystal modification [41].

Results and discussion

Differentiating vitreous materials (glasses) from crystals

Throughout history, antique treasures have been often looted. As a result, in different periods, especially between successive land occupations when wars occur, many gemstones were taken from their original positions in valuable pieces of art and subsequently replaced by much cheaper coloured glasses [42]. These substitutions that might have occurred in the past can also be found in more recent times. Glasses are becoming more sophisticated and fakes can have compositions matching those of the original gemstones (therefore going undetected with techniques such as PIXE). This is true for laser glasses—vitreous materials that have some order in their structures but still remain amorphous, much used in jewellery nowadays.

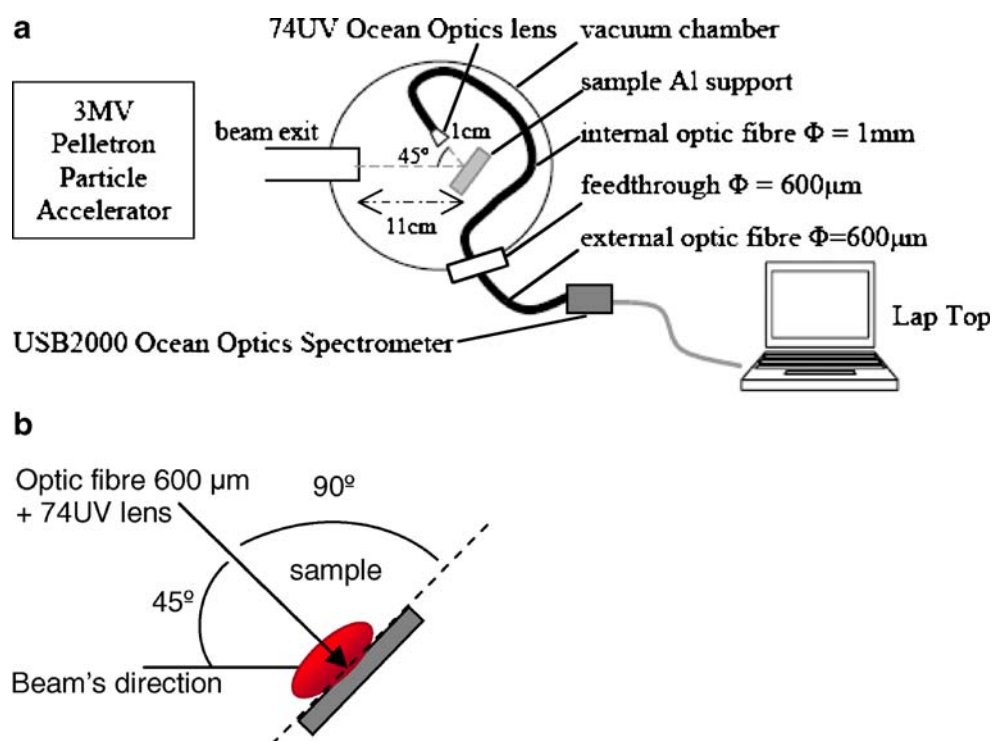
IL is capable of distinguishing between these materials. Crystalline material, when luminescent, tend to furnish more intense signals than the analogous vitreous material, because emitters in glasses are located in sites whose symmetry does not extend spatially along their lattices. Also, coordination spheres are usually much distorted locally, and so signals from impurities are much broader, and weaker in intensity.

This is true for emerald, a green cyclosilicate of formula $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$. Natural emerald contains Cr^{3+} in substitution of Al^{3+} inside the lattice, in Oh coordination. This Cr^{3+} , which is responsible for the luminescence of emeralds [43], is also present in emerald glasses. Emerald glasses are vitreous materials with the same chemical formula as the natural mineral. When the IL spectrum of a natural emerald sample is compared with that of an emerald glass, both featuring Cr^{3+} emission (Fig. 2), the bands in the latter are wider and weaker even if the current intensity used for its excitation is twice as high for the glass as for the natural emerald. Being a vitreous material, Cr^{3+} in emerald glass has a distorted coordination sphere that makes the signal look broader and the absence of long-term spatial symmetry results in a low signal intensity. This phenomenon corresponds to the difference between X-ray

Table 1 The samples discussed in this paper

Sample	Formula	Colour	IL features
Diamonds	C	Yellowish, brown, orange/brown, white	N impurities
Synthetic zirconite	ZrO_2	Yellow	Mn^{2+} impurities
Synthetic strontium titanate	SrTiO_3	Colourless	Mn^{2+} impurities
Ruby	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Cr}^{3+}$	Red	Cr^{3+} impurities
Synthetic spinel	MgAl_2O_4	Red	Cr^{3+} , Mn^{2+} impurities
Sapphire	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ti}^{4+}$, Fe^{2+}	Blue	Cr^{3+} impurities, intrinsic defects
Kyanite	Al_2SiO_5	Blue	Cr^{3+} impurities
Synthetic sapphire	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ti}^{4+}$, Fe^{2+}	Blue	Cr^{3+} impurities, intrinsic defects
Emerald	$\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$	Green	Cr^{3+} impurities
Emerald glass	$\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$	Green	Cr^{3+} impurities
Carbonates	Various [22]		Mn^{2+} impurities

Fig. 1 Schematic diagram of arrangement inside the vacuum chamber for the IL measurements. The sample was placed 11 cm from the beam exit, in the direction of the beam, and light was collected 1 cm from the sample (a), 45° to the beam direction (b)



diffraction (XRD) of crystalline and amorphous structures. Given the IL spectra, radial distribution curves (RDC) can be used to determine the crystallinity of a solid. RDC expresses the probability of finding an atom as a function of the distance from another, central, atom. We believe IL may be used in future in preference to other conventional diffraction techniques.

Differentiating minerals that look alike

In a gemstone study, not only is it necessary to distinguish between glasses and crystals—differentiating among several gemstones that look alike is a major task. Many historical mistakes have been made, for instance with red spinel because of its resemblance to ruby. The famous “Black Prince Ruby”, a beautiful red spinel, placed in the English crown is a perfect example.

IL has proved to be a powerful technique for identifying a particular mineral among several similar minerals by analysis of its luminescent impurities and intrinsic defects that might pass unobserved with use of PIXE, which provides information about atomic concentrations at ppm levels only.

The state of the art of study of impurities with IL focuses on synthetic materials such as doped Al_2O_3 [44, 45] or synthetic spinel [44]; structural defects have been the main issue, especially when related to the impurities present in these materials [1, 4–6, 12]. Natural substances have been analysed much less frequently by use of IL, usually to furnish information complementary to that about the

synthetic material. Some work has, however, been conducted with bone tissue [38] and minerals [14, 22, 37–40].

Ruby is the Cr^{3+} -rich form of corundum of formula Al_2O_3 . Chromium is responsible not only for ruby’s rich red colour but also for its luminescence. Synthetic spinel (MgAl_2O_4) on the other hand, can contain many different impurities, including Cr^{3+} and Mn^{2+} . Its IL spectrum (Fig. 3) reveals the presence of both impurities whereas that of ruby features the typical Cr^{3+} transitions only [14, 27, 28, 32, 44, 46]. (It should be noted that because of the

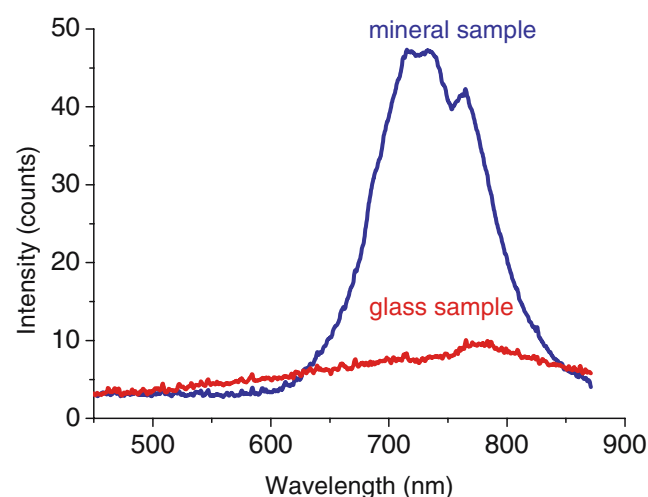


Fig. 2 IL spectra obtained from natural emerald (blue, mineral sample) and emerald glass (red, glass sample). Both contain signals arising from Cr^{3+} emissions but the glass sample signal is lower in intensity than that from the mineral, even though the beam current was twice as high for the glass measurement than for the mineral

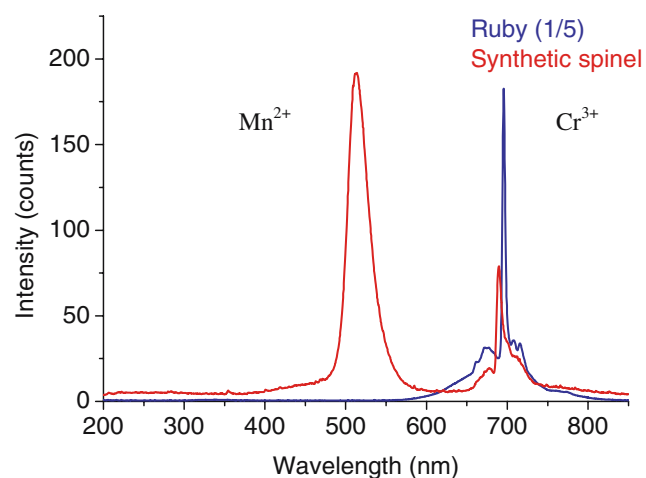


Fig. 3 IL spectra obtained from ruby and synthetic spinel (the intensity for ruby was reduced by a quarter). Both spectra feature signals arising from Cr^{3+} emissions at approximately 700 nm. That of synthetic spinel also contains signals arising from Mn^{2+} at approximately 525 nm

similar chemical surroundings in ruby and spinel, the Cr^{3+} transitions appear almost superposed).

The Mn^{2+} transition appears at 513 nm. The Cr^{3+} bands correspond to the ${}^2\text{E}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$ transition for the ruby laser at 695 nm superposed on the ${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$ transition, spanning from 653 to 744 nm. Because Mn^{2+} is not found in ruby, it is possible to distinguish between these two minerals.

Other minerals that can look alike are sapphire and kyanite. Although gemstone quality kyanite minerals are not very common, their prices are much lower than those of sapphires and they are sold as sapphire imitations. Kyanite is a blue nesosilicate with the formula Al_2SiO_5 whereas sapphire is the Fe^{2+} and Ti^{3+} -rich form of corundum (Al_2O_3). When the IL spectra of the two materials are compared (Fig. 4), the presence of Cr^{3+} in both is apparent at approximately 700 nm.

Kyanite features the two typical Cr^{3+} laser emissions at 689 and 706 nm [47] whereas sapphire shows this at 695 nm. Sapphire also has intrinsic defects at 316 and 417 nm, (F^+ and F-oxygen vacancy colour centres respectively). These defects, which are typical of these oxides, enable us to differentiate between them.

Differentiating minerals from their imitations

Minerals whose appearance is similar to that of other more valuable ones might not be as difficult to detect as modern imitations of gemstones in fake archaeological artefacts. One of the most imitated gemstones ever is diamond. When referring to diamond we mean the high-pressure polymorph of natural carbon. Others should be regarded as synthetic analogues (CVD diamond, etc.) and simulants or imitations (synthetic or natural materials that might pass as diamond).

Diamond imitations bear resemblance to the natural gemstone and have physical and optical properties similar to those of diamond, but have a different chemical formula. The best known diamond imitation is synthetic strontium titanate, but newer materials such as synthetic cubic zirconia have been introduced to the gemstone market more recently. A few, strontium titanate, cubic zirconia, synthetic spinel, and synthetic sapphire, will be studied here to reveal the chemical and optical differences that enable us to separate them from natural diamond.

Having a tight covalent carbon lattice, the only impurities possible inside diamond are nitrogen and boron, nitrogen being much more frequent than boron. Diamond luminescence reveals these impurities and/or other structural defects that are also responsible for their colour. Previous diamond IL studies detected an emission band at 435 nm (A-band) with a very weak shoulder at 620 nm [39], because of the presence of nitrogen.

The diamond samples studied in this work furnished more emissions; these are reported in Table 2 and Fig. 5, in which the spectra of a yellowish diamond, strontium titanate, and cubic zirconia are shown. Most of the diamond emission bands were related to different N-centres [48–50] at 412–415 (N^3 centres), 455 (N-related centres), 502 (H^3 centres) and 637 nm (N–V centres).

The IL spectra of synthetic strontium titanate and synthetic cubic zirconia indicated nitrogen and boron were absent. Emission bands for strontium titanate (514 nm) and zirconia (487, 505, 587, 613, 639, 715 and 738 nm) have been related to Mn^{2+} transitions [30, 31, 37, 46, 51].

When the same diamond spectrum was compared with those of synthetic spinel and sapphire (Fig. 6), neither nitrogen nor boron impurities were found in the last two.

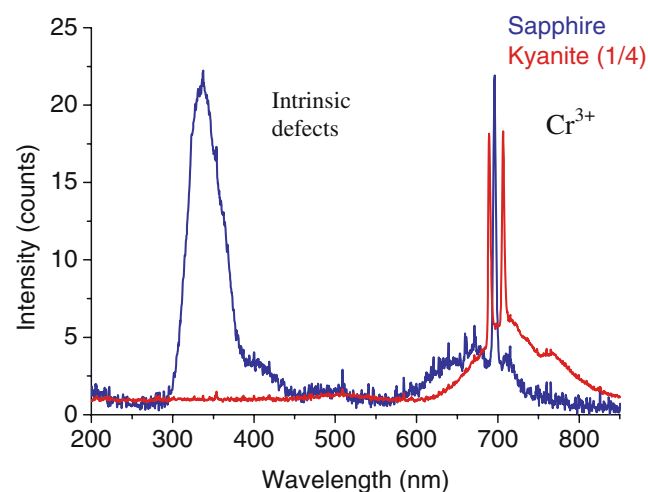


Fig. 4 IL spectra obtained from sapphire and kyanite (the intensity for kyanite was reduced by a quarter). Kyanite features signals arising from Cr^{3+} transitions at approximately 700 nm. That of sapphire also contains bands related to Cr^{3+} transitions in the same part of the spectrum, but also some intrinsic defects at shorter wavelength

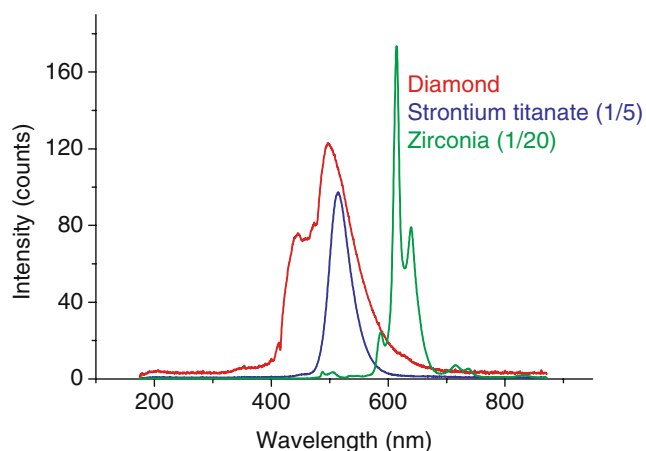


Fig. 5 Diamond, strontium titanate, and zirconia IL spectra (the intensity for strontium titanate and zirconia was reduced by a fifth and a twentieth, respectively). Whereas that for diamond showed the presence of nitrogen impurities, those for strontium titanate and zirconia were indicative of Mn^{2+} transitions

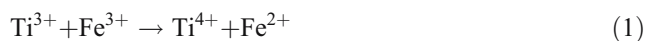
Whereas the synthetic sapphire spectrum revealed the presence of the already mentioned typical transitions of Cr^{3+} (${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$ laser emission superposed on the ${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$ band), that for spinel was indicative not only of identical Cr^{3+} transitions [44] in the same wavelength range, but Mn^{2+} impurities [52] (513 nm) also.

Again, because no d transition metals are to be expected in natural diamond, IL can be used to identify this type of imitation.

Differentiating natural from synthetic crystals

Synthetic gemstones are supposed to have the same composition and crystalline structure as the natural ones. Discrimination among these seems, therefore, difficult to accomplish. When synthesizing gemstones, however, manufacturers must ensure they have deep bright colours and for this purpose dopants are added in large quantities.

Sapphire owes its blue colour to a charge transfer reaction between Ti^{3+} and Fe^{3+} , as in Eq. (1). The maximum amount of Ti and Fe present in natural sapphire are approximately 0.01%. In synthetic sapphire larger amounts of Ti^{3+} and Fe^{3+} might be expected.



No evidence of titanium or iron was found in the IL spectrum of natural sapphire (Fig. 7a). Instead it contained broad bands at 336 and 417 nm because of the presence of F^+ and F-oxygen vacancy colour centres, detected elsewhere for ruby [14], and a narrow signal at 695 nm superimposed on a broader band spanning from 598 to 748 nm, corresponding to Cr^{3+} transitions. The 695 nm signal is the so-called ruby-laser emission, involving levels ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$, that arises along a non-cubic crystal field inside

the lattice, whereas the superimposed band from 598 to 725 nm corresponds to the $\text{Cr}^{3+} {}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$ transition [14, 27, 28, 32, 44, 46].

By comparing the red zones of both spectra displayed in Fig. 7a, titanium (676 nm), iron (638 nm), and chromium (695 nm) were found in the synthetic gemstone (Fig. 7b). Although it should not be regarded as a rule, and further experiments must be performed, given that synthetic sapphires usually contain higher dopant concentrations, which are revealed in the spectrum, IL might be used as a tool to distinguish these from natural sapphires [53, 54].

Differentiating minerals containing Mn^{2+} as a light emitter

Many minerals bearing Mn^{2+} act as light emitters in historical and artistic artefacts. Spinel, calcite (CaCO_3), strontianite (SrCO_3), zirconite (ZrO_2), and spodumene ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$), among many others, give IL spectra revealing the presence of this ion. Transition metal ions are known to interact strongly with the crystal field created by ligands around them. It can be noted, for instance, that in Fig. 3 chromium emissions in ruby and spinel do not appear at the same precise wavelength in their IL spectra. The same happens with kyanite and sapphire in Fig. 4. IL spectra will reveal which emitters are present inside a material and in what coordination; this information, complementary to that from proton induced X-ray emission (PIXE), enables identification of the mineral. According to crystal field theory, the splitting of the crystal field (\AA) for a given ion of fixed valence becomes larger as the coordination number increases, and so is a function of the emission wavelength of the luminescent material. Figure 8 illustrates this for spinel, calcite, and strontianite, showing Mn^{2+} impurities

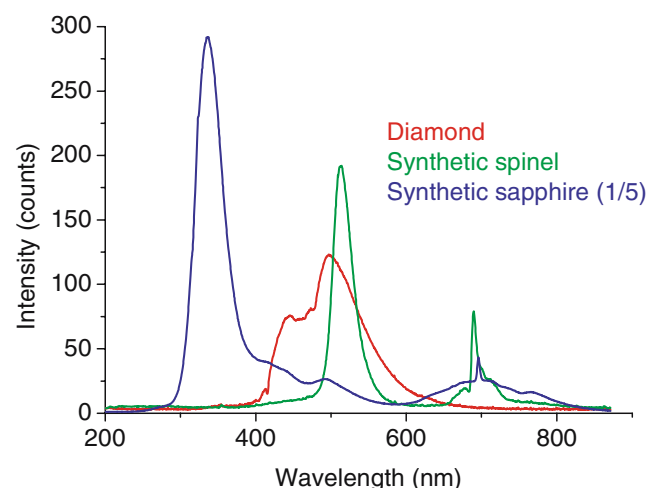


Fig. 6 Diamond, synthetic spinel, and synthetic sapphire IL spectra. (the intensity for synthetic sapphire was reduced by a fifth). The nitrogen emissions from diamond do not appear in the synthetic spinel and synthetic sapphire spectra, which are indicative of transition metal ions only (Cr^{3+} and Mn^{2+})

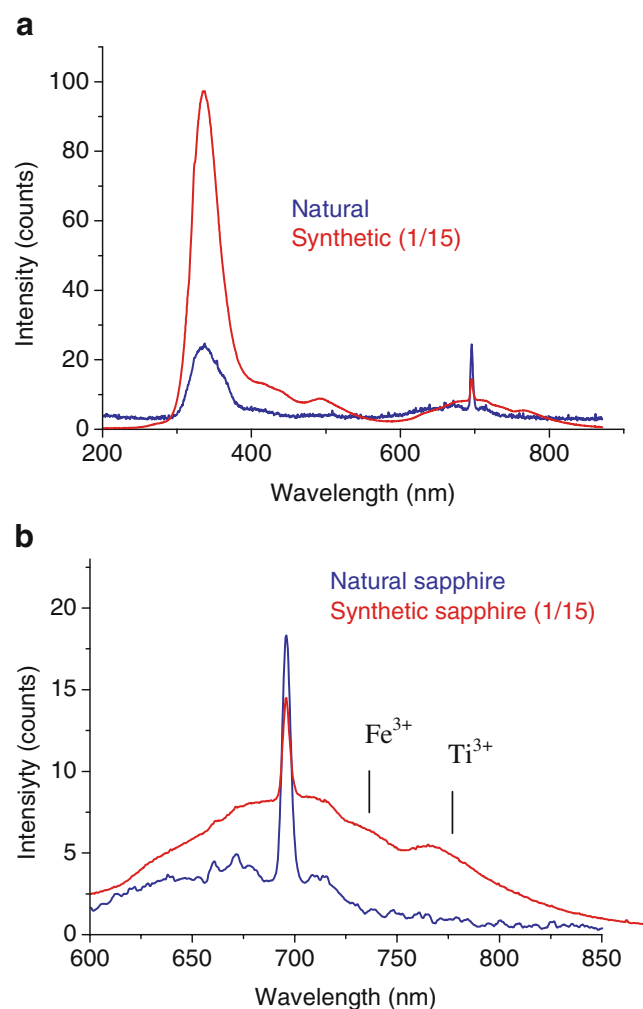


Fig. 7 (a) IL spectra obtained from natural and synthetic sapphire (the intensity for synthetic sapphire was reduced by a fifteenth). Although both spectra show the presence of Cr^{3+} and intrinsic defects, closer inspection of that from synthetic sapphire reveals some different bands. (b) Magnification of the IL spectrum of synthetic sapphire (intensity reduced by a fifteenth). Bands arising from Ti^{3+} and Fe^{3+} constitute the only difference between synthetic and natural sapphire. Natural sapphire contains so little amount of both, even IL would not detect them

that occupy sites of different symmetry and coordination number.

This relationship is very useful for distinguishing two polymorphs of the same compound. Polymorphs are minerals with exactly the same composition but different structures. The different coordination number for metals present in them makes their identification possible with IL. The same can be said about isomorphs, even though they share the same structure and despite having the same light emitter (the light emitter would have the same coordination number for all the isomorphs in a series). Isomorphs would have different bonding distance between atoms that would make it possible to identify them with IL. Carbonates, with both polymorphs and isomorphs, are natural materials

widely used throughout history either in building materials (calcite, dolomite, magnesite, calcareous stones, etc), as preparation support for some painting techniques (calcite, cerusite), as pigments (azurite, malachite, calcite, cerusite), or as gemmological materials (malachite, azurite, calcite, pearls, etc). Polymorphs such as calcite and aragonite (both of formula CaCO_3) emit light because of the presence of Mn^{2+} . Because they have different coordination number for the metal (Ca^{2+}) in their lattices, IL generates different emissions, so identification of calcite (CaCO_3 , rhombohedral) and aragonite (CaCO_3 , orthorhombic) is possible. Knowing which polymorph is present can aid understanding of the provenance of materials used by a particular population. Carbonates are also divided into two different isomorphic series according to their crystalline system and share the same light emitter (Mn^{2+}). For each series, Mn^{2+} appears in the same coordination (coordination number = 6 for rhombohedral and 9 for the orthorhombic). The crystal field theory predicts correlation between bonding distance for two neighbouring atoms in a lattice and a different emission wavelength whenever a material is luminescent,

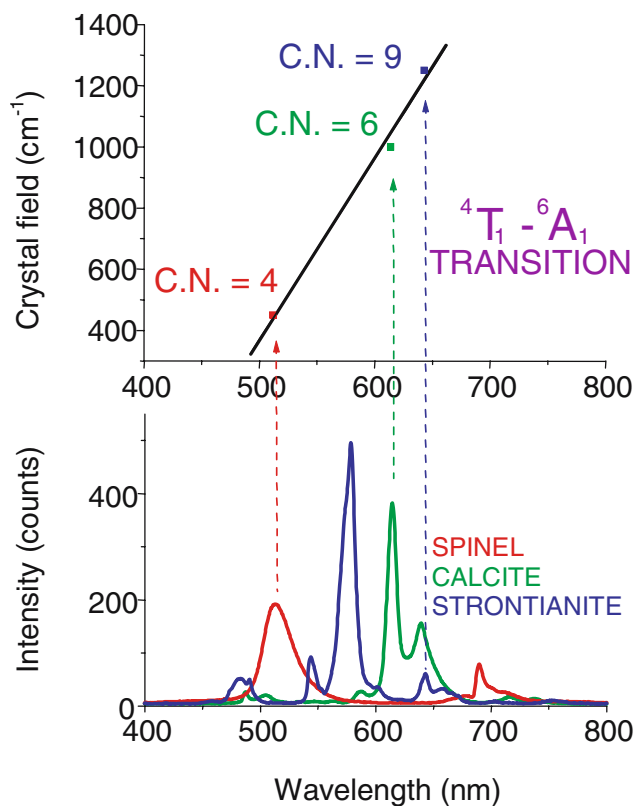


Fig. 8 Relationship between coordination number and emission wavelength. As coordination number increases for Mn^{2+} its IL emissions increase in wavelength also. The ${}^4\text{T}_1 \rightarrow {}^6\text{A}_1$ transition for Mn^{2+} is reported. Data for the crystalline field strength (Dq) in carbonates have been reported elsewhere [2] and data for Td coordination was calculated from Ref. [42] (Dq tetrahedral = 4/9 Dq). The transition ${}^4\text{T}_1 \rightarrow {}^6\text{A}_1$ is plotted against the crystal field values for each mineral and a linear correlation is obtained

so even though they have the same coordination and light emitter it is possible to tell which carbonate is present in an artefact. The correlation, which is linear, might aid identification of a particular carbonate from its isomorphs [22]. We believe that application of IL to this kind of problem would enable discrimination of calcite from analogous materials that may be found in the same rock as this mineral. In this way, willemite (Zn_2SiO_4) and smithsonite (ZnCO_3), which have frequently been used for historical restoration, could easily be identified by analysing their Mn^{2+} spectra, because of their different coordination numbers (four and six).

Some effort has been devoted to characterizing marbles and their provenance [15]. Data reported in Ref. [22] show considerable improvements have been achieved in the

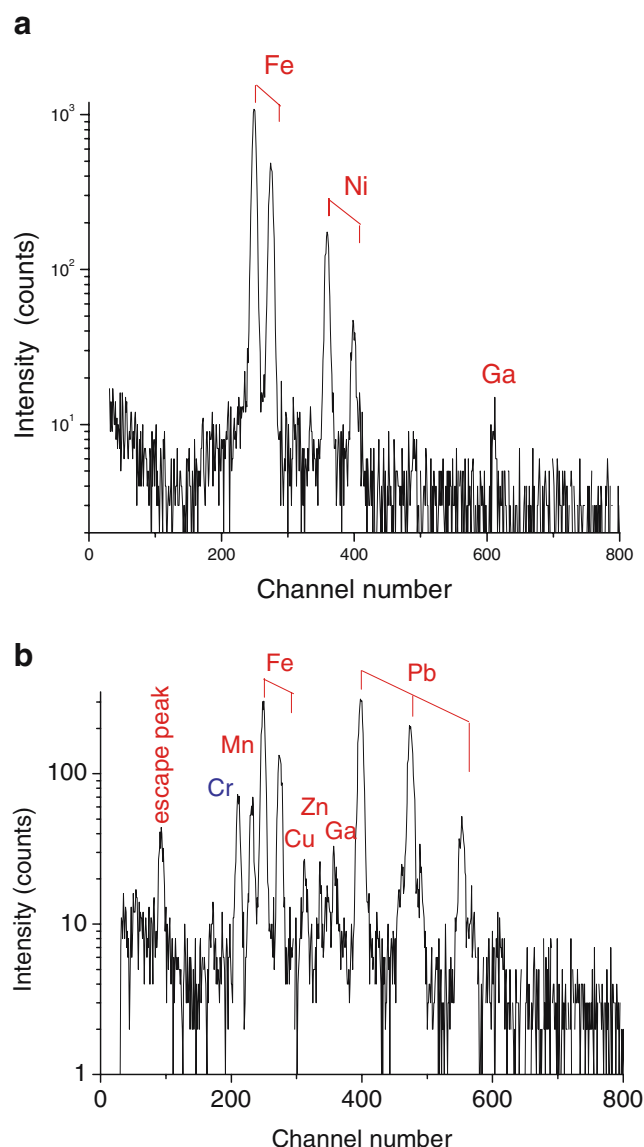


Fig. 9 (a) PIXE spectrum for sapphire at 3 MeV. No chromium can be found. (b) PIXE spectrum for ruby at 3 MeV. Chromium is present

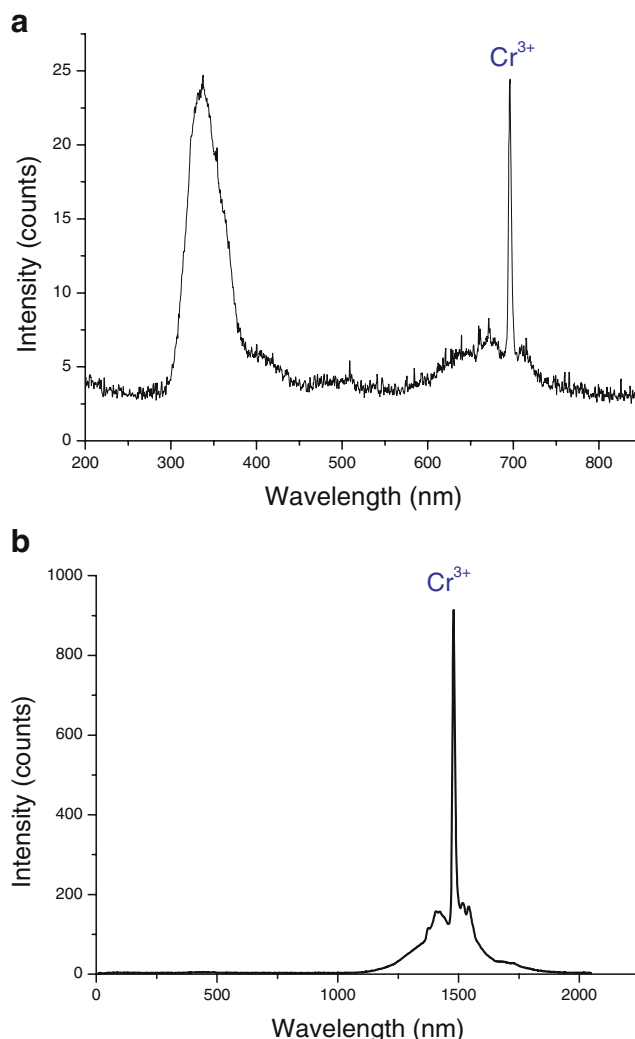


Fig. 10 (a) IL spectrum obtained from sapphire. Note that Cr^{3+} emission is present at approximately 700 nm and that the intensity of the band is lower than that from ruby in Fig. 10b. (b) IL spectrum obtained from ruby. The Cr^{3+} signal is much intense than that from sapphire

assignment of emission bands, characterization of the carbonates studied, and differentiation of coexisting phases, and shows the possibility of discriminating cation positions in a lattice (e.g. dolomite).

We believe these applications will lead to better knowledge of this type of material, contributing to the discovery of better ways of discrimination for each topic of archaeology and for carbonate-based materials.

Sensitivity of impurity detection with IL

IL is an extremely sensitive technique capable of detecting light emitters present at sub-ppm concentrations [45]. In this way, it is usually used for optical characterization of minor constituents. To emphasize this we use corundum in its ruby and sapphire varieties as examples, given that they

Table 2 Diamond IL emissions

Diamond	λ (nm) ± 0.9 nm					
Yellowish	412	446	473	497	–	–
Brown	420	445	–	516	612	630
	(shoulder)	(shoulder)				(shoulder)
Orange–brown	415	443	–	502	–	622
	(shoulder)					(shoulder)
White	415	443	–	506	–	–
	(shoulder)					

share a common matrix (Al_2O_3) but different impurities substituting Al^{3+} (ruby: $>1\%$ Cr^{3+} , sapphire: Fe^{2+} , Ti^{3+} at 0.01%). Although PIXE spectra show no chromium in sapphire (Fig. 9a) whereas in ruby (Fig. 9b) it is clearly apparent, the IL spectra (Fig. 10a and b) show the presence of its luminescent emissions in the spectra obtained from both materials, proving IL is a very sensitive technique.

In this instance the detection limit of Cr by PIXE is hundreds of ppm.

Conclusions

IL is a suitable technique for identifying minerals from their luminescent spectra, because of impurities and/or intrinsic defects. It can be used to detect synthetic analogues and simulations of natural minerals. It can also be used to determine whether a material is vitreous or crystalline. All of this is extremely useful when dealing with archaeological samples for it enables detection of fakes be they glasses, other minerals, or synthetic materials. The technique even distinguishes between polymorphs and isomorphs sharing the same light emitter, and can also be used to determine the plausible origin of a mineral. Its sensitivity is much higher than that of PIXE, being capable of detecting the smallest amounts of chromium present in sapphire.

We hope the applications reported in this work will enable better understanding of minerals and gemstones. IL may help find new means of discrimination among archaeological samples, an issue that still presents some problems.

Although there have been important advances in the applications of this technique, much work still needs to be done, especially on mechanisms of radiation–matter interaction. Synthetic analogues must also be studied in depth in relation to this, for to do so might aid understanding of excitation and relaxation processes which occur in samples under bombardment with particle beams in comparison with natural excitation and relaxation processes.

On the basis of our results and experience we foresee IL as a suitable method for characterization of gemstones and

other common minerals present in artefacts, in conjunction with other IBA techniques (PIXE, RBS) Table 2.

Acknowledgements The authors would like to thank the Gemmology School at the Universidad Autónoma de Madrid, Dr Ernesto Belmont from the Instituto de Física of the Universidad Nacional Autónoma de México (IFUNAM), and the Instituto de Física of the Universidad de San Carlos (Brazil) for providing the samples, and technicians K. López and F. Jaimes for their support at the 3 MV Pelletron particle accelerator at the IFUNAM during measurements.

Financial support for this work was by projects: MEC MAT2002-00180, UAM-SCH, UNAM-DGAPA-PAPIIT IN 403302 and UNAM-DGAPA-PAPIIT IN 16903.

References

- Jamieson DN (1997) NIM-B F 30:706–716
- Manfredotti C, Apostolo G, Cinque G, Fizzotti F, Lo Giudice A, Polesello P, Truccato M, Vittone E, Egeni G, Rudello V, Rossi P (1998) Diamond Related Materials 7:742–747
- Vittone E, Lo Giudice A, Egeni G, Rudello V, Rossi P, Gennaro G, Pratesi G, Corazza M (2001) NIM-B 181:134–139
- Manfredotti C, Vittone E, Lo Giudice A, Paolini C, Fizzotti F, Dinca G, Ralchenko V, Nistor SV (2001) Diamond Related Materials 10:568–573
- Bettiol AA, Ryan CG, Jamieson DN, Prawer S (2001) NIM-B 181:225–230
- Teo EJ, Bettiol AA, Udalagama CNB, Watt F (2003) NIM-B 210:501–506
- Teo EJ, Bettiol AA, Osipowicz T, Hao M, Chua SJ, Liu YY (2004) J Cryst Growth 268:494–498
- Skuratov VA, Yu Didyk A, Abu AlAzam SM (1997) Radiat Phys Chem 50(2):183–188
- Skuratov VA, Abu AlAzam SM, Altynov VA (2002) NIM-B 191:251–255
- Jamieson DN (1998) NIM-B 136/138:1–13
- Bhattacharyya SR, Brinkmann U, Hippler R (1999) Appl Surf Sci 150:107–114
- Zuk J, Ochalski TJ, Kulik M, Liskiewicz J, Kobzev AP (1999) J Lumin 80:187–192
- Kononenko SI, Kalantaryan OV, Muratov VI, Zhurenko VP (2006) NIM-B 246:340–344
- Brooks RJ, Hole DE, Townsend PD (2002) NIM-B 190:136–140
- Corazza M, Pratesi G, Cipriani C, Lo Giudice A, Rossi P, Vittone E, Manfredotti C, Pecchioni E, Manganelli del Fà C, Fratini F (2001) Archaeometry 43(4):439
- Querré G, Bouquillon A, Calligaro T, Dubus M, Salomon J (1996) NIM-B 109/110:686–689
- Calligaro T, Colinart S, Poirot JP, Sudres C (2002) NIM-B 189 (1–4):320–327
- Smith DC (2003) Spectrochim Acta A 59(10):2353–2369
- Pappalardo L, Karydas AG, Kotzamani N, Pappalardo G, Romano FP, Zarkadas Ch (2005) NIM-B 240(1–2):350–355
- Olabanji SO, Ige OA, Ceccato D, Akintunde JA, De Poli M, Moschini G (2005) NIM-B 239(1–2):114–121
- Brooks R, Finch AA, Hole DE, Townsend PD, Wu LZ (2002) Contrib Mineral Petrol 143:484–494
- Calvo del Castillo H, Ruvalcaba Sil JL, Álvarez MA, Beneitez P, Calderón T (2006) NIM-B 249(1–2):217–220
- Calderón T, Aguilar M, Coy-YIL R, Jaque F (1984) J Phys C 17:2027–2038

24. García-Sole J, Agulló-Rueda F, López C, Vergara G, Meseguer F, Calderón T (1987) Cryst Lattice Defects Amorph Mater 16:365–370
25. Coy-Yll R, Calderón T, Aguilar M (1988) Min Petrology 39:39–53
26. Calderón T, Millán A, Jaque F, García-Solé J (1990) Nucl Tracks Radiat Meas 17:557–561
27. Vergara I, García-Solé J, Hoyos M, Calderón T (1990) Sol State Comm 76:289–292
28. Vergara I, Calderón T, Montiel A, Boulon G, García-Solé J (1991) Chem Phys Lett 186(6):495–500
29. Calderón T, Khanlary MR, Rendell HM, Townsend PD (1992) Nucl Tracks Radiat Meas 20:475–485
30. Calderón T, Townsend PD, Beneitez P, García-Guinea J, Millán A, Rendell H, Tookey T, Urbina M, Wood R (1996) Radiat Meas 26(5):719–731
31. Rendell HM, Kahanlary MR, Townsend PD, Calderón T, Luff BJ (1993) Min Mag 57:217–222
32. Hoyos MA, Calderón T, Vergara I, García-Solé J (1993) Min Mag 57:329–336
33. Cantelar E, Lifante G, Calderón T, Melendrez R, Millán A, Alvarez MA, Barboza Flores M (2001) J Alloy Compd 323/324:851–854
34. Calderón T, Coy-Yll R (1985) Bol Soc Esp Mineral 8:37–41
35. Calderón T (1987) Bol Soc Esp Mineral 10(2):191–197
36. Millán A, García-Guinea J, Beneitez P, Arribas JG, Calderón T (1990) Bol Soc Esp Mineral 99–108
37. Yang C, Malmqvist KG, Elfman M, Kristiansson P, Pallon J, Sijjland A, Utui RJ (1997) NIM-B 130:746–750
38. Spemann D, Jankuhn St, Vogt J, Butz T (2000) NIM-B 161/163:867–871
39. Lo Giudice A, Pratesi G, Olivero P, Paolini C, Vittone E, Manfredotti C, Sammiceli F, Rigato V (2003) NIM-B 210:429–433
40. Enguita O, Calderón T, Fernández-Jimenez MT, Beneitez P, Millán A, García G (2004) NIM-B 219/220:53–56
41. Derham CJ, Geake DJE, Walker G (1964) Nature 203:134–136
42. Perea A, Climent-Font A, Fernández-Jiménez MT, Enguita O, Gutiérrez PC, Calusi S, Migliori A, Montero I (2006) NIM-B 249 (1–2):638–641
43. Flangen EM, Breck DW, Mumbach NR, Taylor AM (1967) Am Mineral 52(261):744
44. Bettiol AA, Nugent KW, Jamieson DN (1997) NIM-B 130:734–739
45. Brooks JR, Hole DE, Townsend PD, Wu Z, Gonzalo J, Suarez-Garcia A, Knott P (2002) NIM-B 190:709–713
46. Yang C, Homman NP-O, Malmquist KG, Johansson L, Halden NM, Barbin V (1995) Scanning Microsc 9:43–62
47. Tarashchan AN (1978) Luminescence of minerals. Naukova Dumka, Kiev
48. Mainwood A (1999) Phys Stat Sol A 172:25–33
49. Zaitsev AM (2001) Optical properties of diamond. Springer, Berlin Heidelberg New York
50. Lindblom J, Hölsa J, Papunen H, Häkkinen H (2005) Am Mineral 90:428–440
51. Marfunin AS (1979) Spectroscopy, luminescence and radiation centres in minerals. Springer, Berlin Heidelberg New York
52. Fonda R (1957) J Opt Soc Am 47:877–880
53. Brooks RJ, Finch AA, Hole DE, Townsend PD, Wu ZL (2002) Contrib Mineral Petrol 143:484–494
54. García Solé J, Bausá LE, Jaque F (2005) An introduction to the optical spectroscopy of inorganic solids. Wiley, Chichester

